

**Halogen- und Lithium-Derivate
endo-, endo-überbrückter Bicyclobutane**

Synthesen, Eigenschaften, Strukturen

Arnulf-Dieter Schlüter

München 1984

Halogen- und Lithium-Derivate
endo-, endo-überbrückter Bicyclobutane

Synthesen, Eigenschaften, Strukturen

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Arnulf-Dieter Schlüter
aus Göttingen

Der Fakultät eingereicht am: 28.5.1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 11.7.1984

Meinem Lehrer, Herrn Szeimies, danke ich herzlich für das mir stets entgegengebrachte Vertrauen und seine engagierte Anleitung zu selbständigem wissenschaftlichen Arbeiten.

Allen, die auf recht unterschiedliche Weise zum Entstehen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken

- meinen Freunden am Institut;
- Herrn Huber für seine entgegenkommende und hilfsbereite Art, die, gepaart mit seinem souveränen Beherrschen der NMR-Geräte, die Lösung auch kniffliger Probleme ermöglichte;
- Herrn Prof. Dr. R. Knorr. Ohne sein ⁶Lithium wären einige, mir wichtige Versuche nicht möglich gewesen.
- den Forschungspraktikanten Johannes Belzner, Michael Bodo, Ludwig Faidt, Norbert Fischer, Wolfgang Frank, Herbert Hellmann, Ulrich Heywang, Gerald Kleinle, Ursula Mayr, Karlheinz Schäble, Wolfgang Tischer und Peter Wimmer für ihre fachliche Mithilfe und manches persönliche Wort;
- Herrn Prof. Dr. J. D. Dunitz und seiner Gruppe für die Durchführung einer Differenzelektronendichte-Bestimmung;
- Herrn Seidl und Herrn Schulz für die sorgfältige Anfertigung der Massenspektren bzw. Mikroanalysen;
- Frau Andrea Röder und Frau Agnes Schöffner für ihre tatkräftige und umsichtige Unterstützung bei zahlreichen Versuchen.

Diese Arbeit entstand unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Günter Szeimies
am Institut für Organische Chemie der Universität München
in der Zeit von Juni 1981 bis Dezember 1983



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554007_0030

Inhalt

A.	I.	Einleitung	1
	II.	Problemstellung	3
	III.	Benennung	5
B.		Abfangbare Dehydrobicyclobutane; Präparation, mechanistische Aspekte, Folgeprodukte	6
	I.	Vorstufen	6
	II.	Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hepta-1(7),3-dien (<u>5e,e</u>)	9
		1. Erzeugung von <u>5e,e</u>	9
		2. Umlagerungstendenz von <u>5e,e</u> in <u>18</u>	13
	III.	Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1(6)-en (<u>6e,e</u>)	16
		1. Vorbemerkung	16
		2. Reaktivitätsvergleich zwischen <u>6e,e</u> und <u>2e,e</u>	17
		3. Umlagerungstendenz von <u>6e,e</u> in <u>24</u>	19
		4. Zur Differenz-Elektronendichte in der Zentralbindung des [3.1.1]Propellans <u>10</u>	20
	IV.	Tetracyclo[4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]hept-3(4)-en (<u>7e,e</u>)	30
		1. Einführung in eine mechanistische Studie zum Nachweis von <u>7e,e</u>	30
		2. Trennung und Identifikation von <u>cis</u> - und <u>trans</u> -3-Chlortetracyclo[4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]heptan (<u>c</u> - und <u>t</u> - <u>7H,Cl</u>)	32
		3. Durchführung der nucleophilen Substitution an <u>c</u> - und <u>t</u> - <u>7H,Cl</u> ; Identifikation der Produkte <u>cis</u> - und <u>trans</u> -3-Phenyltetracyclo[4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]heptan (<u>c</u> - und <u>t</u> - <u>7H,Ph</u>)	35
		4. Diskussion des Mechanismus	38
		5. <u>Diels-Alder</u> -Addukt an <u>7e,e</u>	40
C.		Nicht-abfangbare Dehydrobicyclobutane; Präparation, Eingrenzung möglicher Mechanismen	41
	I.	Vorstufen	41
		1. Neue 1-substituierte Benzvalene	41

2. Substituierte Naphthvalene	47
II. 1-Chlorbenzvalen und 1-Chlornaphthvalen in basischem Milieu	49
III. Abschließender Vergleich der Umlagerungstendenz der Dehydrobicyclobutane	54
D. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Mono- und Dilithiobicyclobutanen in Lösung	56
I. Direkter NMR-spektroskopischer Nachweis von Mono- und Dilithiobicyclobutanen	57
1. Herstellung und Eigenschaften	57
2. Aufnahme und Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der "Anionen"	62
3. Änderung der NMR-Parameter durch Lithiierung; Lösungsmiteleinflüsse	67
4. Rationalisierungsversuch der Änderungen der chemischen Verschiebungen durch Lithiierung	74
II. "Anionen"-Bildungsgeschwindigkeiten	79
1. Relative kinetische Acidität <u>endo</u> -, <u>endo</u> -überbrückter Bicyclobutane	79
2. Deprotonierungsgeschwindigkeit von Monolithionaphthvalen	86
3. Zur thermodynamischen Acidität einiger Bicyclobutane	89
III. Aggregationsgrad der Mono- und Dilithiobicyclobutane in Lösung	90
1. ^{13}C - ^6Li -Kopplung bei Monolithiobicyclobutanen	92
2. Beobachtungen am Rande	96
3. Struktur der Dianionen in Lösung	98
4. Kleine, "präparative" Schlußbemerkung	100

EXPERIMENTELLER * TEIL

E. Allgemeines	102
I. Analytik	102
1. NMR-Messungen	102
2. Massenspektren, C,H-Analysen	102

II.	Lösungsmittel, Arbeitsweise, Sicherheitsvorkehrungen	103
III.	Synthese der Grundkörper und einiger Reagenzien	103
IV.	Entfernung störender Begleitsubstanzen von <u>8H,H</u> und <u>9H,H</u>	104
F. I.	Derivate von <u>5H,H</u> , <u>6H,H</u> und <u>7H,H</u> als Vorstufen zur Erzeugung der Dehydrobicyclobutane	106
	1. Benzo[c]-1-chlortricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-3-en (<u>5H,Cl</u>)	106
	2. Benzo[c]-1-bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-3-en (<u>5H,Br</u>)	106
	3. Benzo[c]-7-bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-3-en-1-yl-trimethylsilan (<u>5Br,Si</u>)	107
	4. 6-Bromtricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1-yl-trimethylsilan (<u>6Br,Si</u>)	108
	5. <u>trans</u> - und <u>cis</u> -3-Chlortetracyclo[4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]hepten (<u>t</u> - und <u>c</u> - <u>7H,Cl</u>)	109
II.	Erzeugung und Folgereaktionen der Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate <u>5e,e</u> , <u>6e,e</u> und <u>7e,e</u>	110
	1. Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hepta-1(7),3-dien (<u>5e,e</u>)	110
	1a. <u>cis</u> - und <u>trans</u> -Dibenzo[d,j]-1,9-diphenyl-12-oxapentacyclo[7.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{2,8} .0 ^{3,3}]dodeca-4,10-dien (<u>14c,t</u>) aus <u>5H,Cl</u>	110
	1b. <u>14c</u> und <u>14t</u> aus <u>5H,Br</u>	111
	1c. <u>14c</u> und <u>14t</u> aus <u>5Br,Si</u>	112
	1d. <u>cis</u> - und <u>trans</u> -12-Azadibenzo[d,j]-1,9,12-trimethylpentacyclo[7.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{2,8} .0 ^{3,8}]dodeca-4,10-dien (<u>15c,t</u>) aus <u>5H,Cl</u>	112
	1e. <u>15c</u> und <u>15t</u> aus <u>5H,Br</u>	113
	2. Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1(6)-en (<u>6e,e</u>)	114
	2a. 9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-(1',6'-tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hexano)anthracen (<u>23</u>)	114
	2b. 1,8,11-Trimethyl-11-azabenz[o]pentacyclo[6.2.1.0 ^{2,6} .0 ^{2,7} .0 ^{3,7}]undec-9-en (<u>10</u>)	114
	2c. Konkurrenzexperimente an <u>6e,e</u>	115

3. Tetracyclo[4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]hept-3(4)-en (<u>7e,e</u>)	116
3a. <u>trans</u> - und <u>cis</u> -3-Phenyltetracyclo[4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]heptan (<u>t</u> - und <u>c</u> - <u>7H,Ph</u>)	116
3b. 1,9-Dimethyl-12-oxahexacyclo[7.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{2,8} .0 ^{3,8} .0 ^{4,6}]dodeca-10-en (<u>38</u>) aus <u>t</u> -, <u>c</u> - <u>7H,Cl</u>	117

G. I. Synthese der Benzvalen-Derivate	118
1. Vorbemerkung	118
2. Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-3-en-1-yl-trimethylsilan (<u>8H,<u>Si</u></u>)	119
3. 1-Chlortricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-3-en (<u>8H,<u>Cl</u></u>)	119
4. 1-Bromtricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-3-en (<u>8H,<u>Br</u></u>)	120
5. 4-Tolyl-1-tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-4-enyl-sulfon (<u>8H,<u>Ts</u></u>)	121
6. Methyl(tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-3-en-1-yl)carboxylat (<u>8H,<u>E</u></u>)	121
II. Synthese der Naphthvalen-Derivate	122
1. Benzo[c]-1-chlortricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-3-en (<u>9H,<u>Cl</u></u>)	122
2. Methyl(benzo[c]tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-3-en-1-yl)carboxylat (<u>9H,<u>E</u></u>)	123
3. Benzo[c]-6-bromtricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-3-en-1-yl-trimethylsilan (<u>9Br,<u>Si</u></u>)	124
4. 2-Bromnaphthalin-3-yl-trimethylsilan (<u>39</u>) durch Thermolyse von <u>9Br,<u>Si</u></u>	125
III. Eliminierungen aus Benzvalen- und Naphthvalen-Derivaten	126
1. Butylbenzol (<u>41</u>) durch Umsatz von <u>8H,<u>Cl</u></u> mit BuLi	126
2. Konkurrenzversuche an 1,2-Didehydrobenzol (<u>40</u>)	127
3. 2-Butylnaphthalin durch Umsatz von <u>9H,<u>Cl</u></u> mit BuLi	128
4. Konkurrenzversuche an 2,3-Didehydronaphthalin (<u>43</u>)	129

H.	Herstellung und Charakterisierung der Mono- und Dilithiobicyclobutane	131
I.	Isolierung der Monolithiobicyclobutane	131
	1. Erzeugung in Ether	131
	2. Erzeugung von $\underline{9H, Li}$ in Hexan	133
	3. Umkristallisation von $\underline{2H, Li}$	133
	4. Isolierung von Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-3-en-1-yl-lithium ($\underline{8H, Li}$)	133
II.	Chemischer Nachweis und Isolierung der Dilithiobicyclobutane	134
	1. Herstellung der an beiden Brückenköpfen silylierten Bicycbutan-Derivate	134
	2. Isolierung von Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-3-en-1,7-diyl-dilithium ($\underline{5Li, Li}$) und Benzo[c]tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-3-en-1,6-diyl-dilithium ($\underline{9Li, Li}$)	137
	3. Einzelergebnisse	137
III.	¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektren der "Anionen" in Lösung	140
	1. Herstellung eingestellter Lösungen	140
	2. Chemische Verschiebungen der "Anionen"	140
J.	Deprotonierungs-Geschwindigkeit der Bicyclobutane	143
I.	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von $\underline{2H, H}$, $\underline{8H, H}$ bzw. $\underline{9H, H}$ mit BuLi	143
II.	Zur kinetischen Acidität von $\underline{5H, H}$ und $\underline{6H, H}$	147
III.	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von $\underline{9H, Li}$ mit BuLi	148
K.	¹³ C- ⁶ Li-Kopplungskonstanten in Monolithiobicyclobutanen	150
I.	Herstellung von ⁶ Li-Butyllithium	150
II.	Messung der ¹³ C- ⁶ Li-Kopplungskonstanten	150

A. Einleitung und Problemstellung

A.I. Einleitung

1917 veröffentlichten Schlenk und Holtz¹⁾ die erste Synthese einer lithiumorganischen Verbindung. Ziegler und Coloni²⁾ machten 1930 Ethyllithium in präparativem Maßstab zugänglich. Wegen ihrer Stabilität in Kohlenwasserstoffen und ihrer größeren Reaktivität im Vergleich zu Grignard-Reagenzien gewannen Lithiumorganyle in der Folge immer mehr an Bedeutung. Seit Mitte der fünfziger Jahre wendete sich das Interesse auch den mehrfach lithiierten Spezies zu. Im Vordergrund standen hierbei die 1,n-Dilithioalkane ($n = 1-5$). So konnten alle Glieder dieser homologen Reihe durch Rochow, Ziegler, Peter³⁾, Rautenstrauch, Lagow und in letzter Zeit Bickelhaupt³⁻⁸⁾ synthetisiert werden. Lediglich die Herstellung von 1,2-Dilithioalkanen scheiterte bisher.

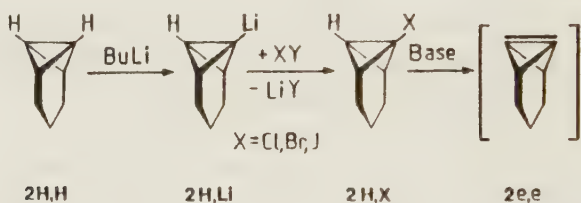
Aus kryoskopischen, ebullioskopischen⁹⁾ und massenspektrometrischen¹⁰⁾ Untersuchungen wurde auf Aggregationsgrade in Lösung und in der Gasphase geschlossen. Zu Beginn der sechziger Jahre erfolgte der erste Durchbruch in der Strukturermittlung. Die Röntgenstrukturanalysen von Dietrich¹¹⁾ 1963 am Ethyllithium-Tetramer und von Weiss¹²⁾ am Methyl-lithium-Tetramer sicherten die bisherigen Vorstellungen ab. Die rasante Entwicklung der NMR-Spektroskopie führte dazu, daß für die Untersuchung von metallorganischen Substanzen, mit Ausnahme der Röntgenstrukturanalyse, alle anderen Methoden erheblich an Bedeutung verloren.

Bei Brückenkopf-lithiierten Bicyclobutanen, denen in der vorliegenden Arbeit zentrale Bedeutung zukommt, gelangen zwei wesentliche Beiträge zur Strukturaufklärung. Stucky¹³⁾ veröffentlichte 1973 die Röntgenstrukturanalyse von 1-Lithio-bicyclobutan (1H, Li) als Tetramethylethylendiamin(TMEDA)-Komplex. Seebach konnte 1982 mit Hilfe der NMR-Spektroskopie auch in Tetrahydrofuran(THF)-Lösung die dimere Struktur plausibel machen¹⁴⁾.

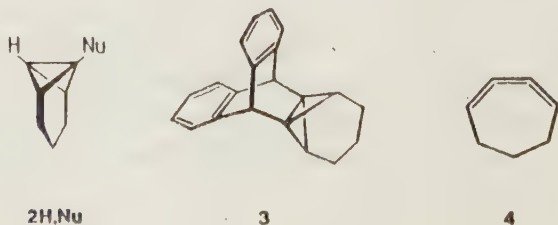
Auf Arbeiten von Closs¹⁵⁾ gehen Erkenntnisse über die relativ hohe Acidität der Brückenkopf-Protonen in Bicyclobutanen zurück. Darüber hinaus stellte er für einige Bicyclobutan-Derivate eine grobe Linearität zwischen kinetischer Acidität und ^{13}C - ^1H -NMR-Kopplungskonstante der betreffenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung fest¹⁶⁾.

Die leichte Metallierbarkeit der Bicyclobutane wurde in der Folge häufig genutzt¹⁷⁾. So ließen sich aus lithiierten Bicyclobutanen 1-substituierte Bicyclobutane durch Umsatz mit Elektrophilen herstellen.

Schema 1:



Szeimies nutzte die in Schema 1 gezeigte Sequenz am Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**2H,H**), um mit n-Butyllithium (BuLi) **2H,H** zu **2H,Li** zu metallieren und anschließend mit Elektrophilen zu funktionalisieren¹⁸⁾. Durch HX -Eliminierung wurde aus **2H,X** das 1,3-Dehydrobicyclobutan-Derivat **2e,e** erhalten, das als Prototyp pyramidalisierter Brückenkopfolefine ähnlicher Konstitution und hoher Reaktivität angesehen werden

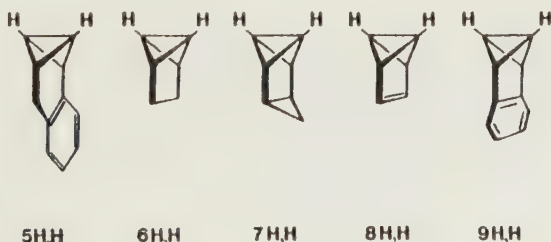


kann. Additionen von Nucleophilen an 2e,e, wie BuLi, führten zu Addukten 2H,Nu^{19a-d}). Darüber hinaus erhielt man durch Diels-Alder-Additionen mit cis-konfigurierten 1,3-Dienen Propellane^{20a,b}). Erwähnt sei 3, das Anthracen-Addukt an 2e,e^{21a,b}). Die Existenz von 2e,e als selbständiges, kurzlebiges Teilchen wurde durch Konkurrenzversuche nachgewiesen^{20a}).

In der Folge wurde entdeckt, daß 2e,e unter bestimmten Bedingungen neben Abfangreaktionen unter Erhalt der Bicyclobutan-Einheit auch Umlagerungen in das 1,2,3-Cycloheptatrien 4 eingehen kann²²).

A.II. Problemstellung

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Suche nach weiteren Vertretern der Dehydrobicyclobutan-Klasse. Es war naheliegend, die literaturbekannten Grundkörper 5H,H - 9H,H in gleicher Weise wie es bei 2H,H erfolgreich durchgeführt worden war, zu derivatisieren und so Edukte zur Erzeugung von Dehydrobicyclobutanen zu erhalten. Das Auftreten von Brückenkopfolefinen sollte sich durch Abfangreaktionen

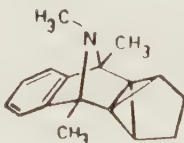


mit 1,3-Dienen bzw. Nucleophilen nachweisen lassen.

2e,e hatte die Fähigkeit zur Umlagerung in 4 gezeigt. Es schien reizvoll, neue Dehydrobicyclobutan-Derivate auf analoges Verhalten hin zu untersuchen und so eine vielleicht allgemeine Eigenschaft dieser Teilchen aufzudecken.

Nucleophile Substitutionen an 1-Halogenbicyclobutanen sollten nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus ablaufen. Ein experimenteller Nachweis dieser Behauptung erfordert unterscheidbare Brückenköpfe. 7H,H ist eines der wenigen leicht zugänglichen Bicyclobutan-Derivate, das verschiedene Brückenkopf-Positionen besitzt. Deshalb wurde eine mechanistische Studie zum Ablauf der nucleophilen Substitution an einem Derivat von 7H,H durchgeführt.

Die Kohlenstoffatome der Zentralbindung in Propellanen besitzen eine in der organischen Chemie einmalige räumliche Anordnung ihrer Substituenten. Die vier Bindungspartner der Kohlenstoffatome weisen jeweils nur in eine Raumnälfte²³⁾, was außergewöhnliche Bindungsverhältnisse im Bereich der Zentralbindung verlangt. Eine Möglichkeit, Informationen über Bindungsverhältnisse in Molekülen zu erhalten, bietet sich in der Differenzelektronendichte-Bestimmung aus Röntgenstruktur-Daten hoher Präzision²⁴⁾. Diese hohe Präzision läßt sich experimentell am leichtesten bei Molekülen "starrer" Geometrie erzielen, wie sie das [3.1.1]Propellan 10 besitzt. Deshalb war die Synthese von 10, sowie die Gewinnung von Einkristallen zur Röntgenstruktur-Analyse ein vorrangiges Ziel.



10

In der Literatur findet sich ein nicht-gesicherter Hinweis auf das an beiden Brückenköpfen lithiierte Bicyclobutan 5Li,Li²⁵⁾. Mit der Herstellbarkeit solcher Teilchen wäre der erste Zugang in die Klasse der 1,2-Dilithioalkane gefunden. Zunächst sollten deshalb einige Bicyclobutan-Derivate auf zweifache Deprotonierbarkeit hin untersucht werden. Der ange-



5Li, Li



11H, H

strebte indirekte Nachweis solcher "Dianionen" durch Derivatisierung beider Brückenköpfe würde sich in überzeugender Weise durch Bestimmung der NMR-Parameter der 1,2-Dilithio-bicyclobutane ergänzen lassen.

Anknüpfend an die Arbeiten von Closs¹⁶⁾, sollte nach strukturellen Einflüssen auf die kinetische Acidität endo-, endo-überbrückter Bicyclobutane gesucht werden. Hierfür kamen zwei Struktur-Parameter der Grundkörper 2H, H, 5H, H - 9H, H und 11H, H in Frage: der Interplanarwinkel im Bicyclobutan-Teil, und das Substitutionsmuster in der Brücke.

Abschließend galt es Einblicke in die Aggregationsgrade von Mono- und Dilithiobicyclobutanen in Lösung durch Bestimmung von ¹³C-⁶Li-NMR-Kopplungskonstanten zu gewinnen. Nach der grundlegenden Arbeit von Seebach an 1H, Li¹⁴⁾ stand bei den monolithiierten Spezies die Frage im Vordergrund, ob Variationen der Molekül-Geometrie den für 1H, Li gefundenen Aggregationsgrad beeinflussen würden. Bei den dilithiierten Bicyclobutanen stellte sich das Problem grundsätzlicher, da in der Literatur noch keine Untersuchungen über das Aggregationsverhalten dilithiiertter Verbindungen vorliegen. Hier waren erste Erkenntnisse über die Strukturen der 1,2-Dilithiobicyclobutane in Lösung zu erarbeiten.

A.III. Benennung

Um die Identifizierung der Bicyclobutan-Derivate durch Nummern möglichst durchsichtig zu gestalten, wird die Funktionalität an der zentralen CC-Bindung jeweils hinter der

Nummer des Grundgerüsts angegeben.

Beispiel 1: 2H,H Grundgerüst 2 ist jeweils mit Wasserstoffatomem versehen; es resultiert ein Grundkörper, also



Beispiel 2: 9Li,Li Grundgerüst 9 ist in 1- und 6-Position jeweils lithiiert, also



Beispiel 3: 8e,e Grundgerüst 8 besitzt in 1- und 6-Position statt Substituenten nur ein Elektron (e), also



B. Abfangbare Dehydrobicyclobutane

Präparation, mechanistische Aspekte, Folgeprodukte

B.1. Vorstufen

Neben der eingangs erwähnten Methode zur Erzeugung von Dehydrobicyclobutanen durch Halogen-Wasserstoff-Abspaltung, wurde von Szeimies ein zweites zur Eliminierung befähigtes Substitutionsmuster erfolgreich auf Bicyclobutane übertragen²²⁾. Befindet sich eine Austrittsgruppe in β -Position zu einer Trimethylsilylgruppe, führen Fluoridionen in aprotischen, polaren Lösungsmitteln ebenfalls zur Olefinbildung²⁶⁾

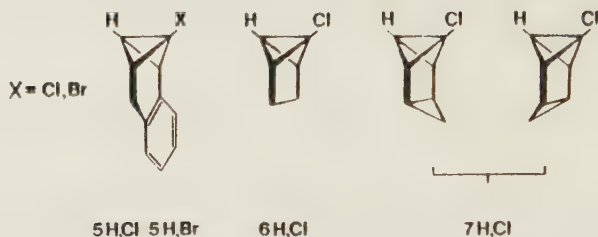
Hierbei nützt man den um 281 kJ/mol²⁷⁾ geringeren Energieinhalt von Silicium-Fluor- im Vergleich zu Silicium-Kohlenstoff-Bindungen aus. Tab.1 stellt beide Methoden mit ihren Hauptmerkmalen gegenüber.

Tab.1: Die beiden Methoden zur Erzeugung von Dehydro-Bicyclobutanen

Methode	Edukt	typ. Temp.-bereich [°C]	Eliminierungsagens	Lösungsmittel
I	 X = Cl, Br, I	-70- -20	Li-Amide wie Lithiumdiisopropylamid (LDA); Li-Organyle wie Phenyllithium	THF, Ether
II	 X = Cl, Br	+20- +120	Cäsium-, Kaliumfluorid	DMSO

Für die Bicyclobutane 5H,H, 6H,H und 7H,H wurden die Edukte nach Methode I gewählt, für 5H,H und 6H,H zusätzlich auch die Edukte nach Methode II. Die Synthesen dieser Edukte sind recht ähnlich und werden gemeinsam diskutiert.

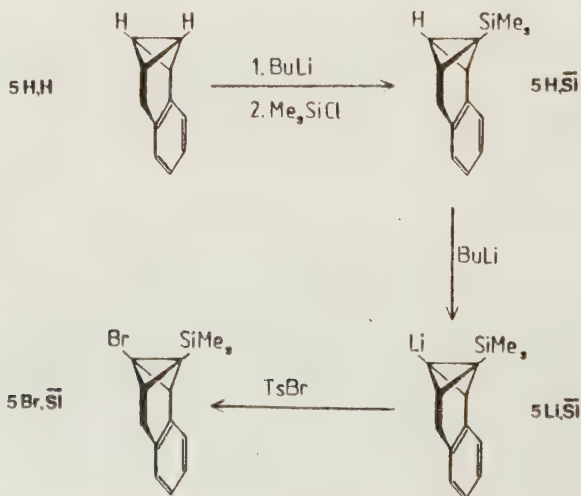
Die Grundkörper 5H,H - 7H,H^{25,28,29)} wurden mit einem Äquiv. BuLi zu den Monoanionen 5H,Li - 7H,Li lithiiert und mit p-Toluolsulfonsäure-chlorid (TsCl) zu 5H,Cl - 7H,Cl chloriert³⁰⁾. Die Ausbeuten lagen zwischen 35 und 60%. Die Bromierung von 5H,Li mit p-Toluolsulfonsäure-bromid (TsBr) ergab 5H,Br in 30-proz. Ausbeute. Alle Verbindungen konnten durch ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, der Elementaranalysen bzw. der Hochauflösungs-Massenspektren eindeutig charakterisiert werden. Die Konstitutions-Isomerie bei 7H,Li und damit



bei 7H,Cl wird in Kap.D.IV behandelt.

Um zu den Edukten der Methode II zu gelangen, silylierte man die Anionen 5H,Li und 6H,Li mit Trimethylchlorsilan zu den 1-Trimethylsilyl-Bicyclobutanen 5H, $\overline{\text{Si}}$ und 6H, $\overline{\text{Si}}$ ($\overline{\text{Si}} = \text{SiMe}_3$). Beide Silane ließen sich am zweiten Brückenkopf erneut deprotonieren. Anschließender Umsatz mit TsBr führte zu den gewünschten Produkten in einer Gesamtausbeute von 31 bzw. 17%. In Schema 2 ist die Reaktionsfolge für 5H,H wiedergegeben.

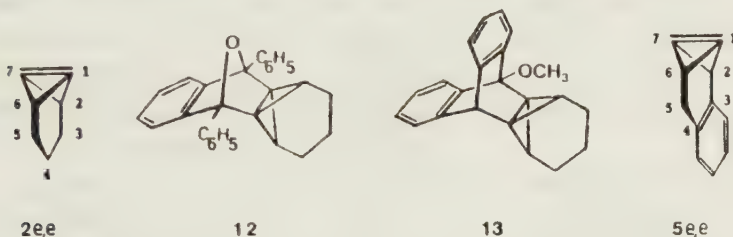
Schema 2:



B.II. Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hepta-1(7),3-dien (5e,e)

B.II.1 Erzeugung von 5e,e

Erzeugte man das Brückenkopf-Olefin 2e,e in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran (DBF), ließ sich als einziges Produkt das Diels-Alder-Addukt 12 isolieren. Setzte man neben DBF als zweites 1,3-Dien 9-Methoxyanthracen (MOA) zu, liefen kompetitive Reaktionen zwischen 2e,e und beiden Dienen ab. Man erhielt die Addukte 12 und 13. Die Konkurrenzkonstante



der Diels-Alder-Reaktionen von 2e,e mit DBF und MOA ergab sich zu 7.8^{20a)}. Hiermit war der Zwischenstufen-Charakter von 2e,e ausreichend belegt.

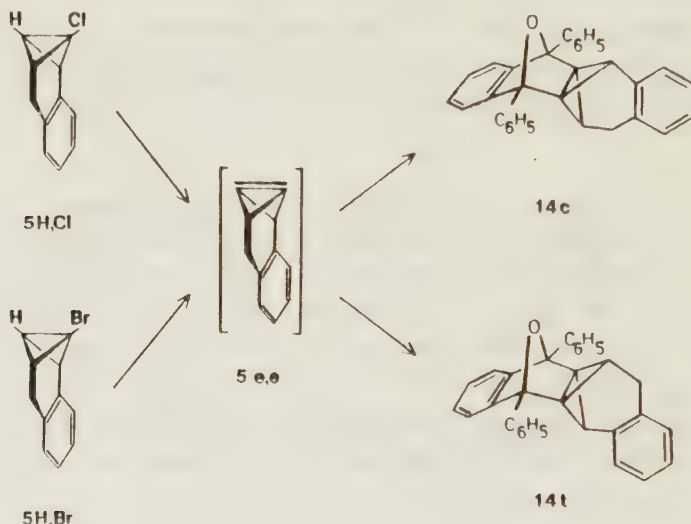
2e,e besitzt eine Spiegelebene durch C-1, C-7 und C-4. Die Anellierung des Aromaten in 3,4-Position hebt in 5e,e die entsprechende Symmetrieebene auf. Die Produkte, die aus den beiden Orientierungen des Olefins bei der Diels-Alder-Addition an 1,3-Diene resultieren, werden damit unterscheidbar. Der Nachweis für 5e,e erfordert also, unter Ausnützung der "internen Konkurrenz" nur ein 1,3-Dien als Abfangpartner.

Grundsätzlich ist das kinetische Konkurrenzprinzip³¹⁾ umso überzeugender, je größer die Konkurrenzkonstante, also je selektiver die Zwischenstufe ist. Konstanten in der Nähe von Eins gestatten keinen Rückschluß auf eventuell durchlaufene Zwischenstufen.

In Schema 3 sind die zu 5e,e führenden Experimente dargestellt. Setzte man 5H,Cl mit Lithiumtetramethylpiperidid (LTMP) in Gegenwart von DBF in THF bei -50°C um, erhielt man

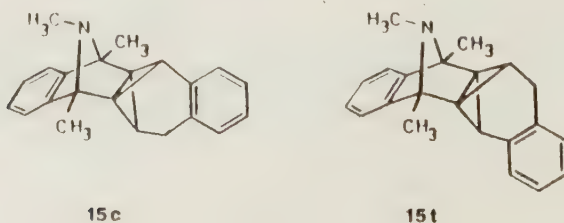
die Produkte 14c und 14t³²⁾. Durch ¹H-NMR-Integration bestimmte man die Konkurrenzkonstante 14c/14t zu 1.1. Die Integration erfolgte über die Signale des 3-H von 14c und des 7-H von 14t bei $\delta = 4.85$ bzw. $\delta = 4.50$ ppm.

Schema 3:



Die analoge Reaktion mit 5H,Br lieferte, wie für eine gemeinsame Zwischenstufe zwingend, den identischen K-Wert; damit hatte sich aber lediglich kein Widerspruch zur Behauptung "es existiert eine Zwischenstufe 5e,e" ergeben.

Um den Einfluß des Benzo-Ringes auf den Übergangszustand der Cycloaddition womöglich zu erhöhen und damit eine von Eins verschiedene Konkurrenzkonstante zu erhalten, wurde als weiterer Abfänger 1,2,9-Trimethylisoidol (TMI) verwendet. Die



entsprechend durchgeführten Experimente lieferten die cis- und trans-Addukte 15c und 15t erneut mit der Konstante 15c/15t = 1.1. Die präparativ einfacher durchzuführende "interne Konkurrenz" bescherte also eine etwas unglückliche Situation mit einer nahe bei 1.0 liegenden Konkurrenzkonstante. Als Folge davon ließ sich der mechanistische Aspekt der Adduktbildung nicht mit der gewünschten Schärfe klären. Offensichtlich ist der Benzo-Ring in 5e,e zu weit vom Ort des Bindungsschlusses entfernt, um die Orientierung der Komponenten im Übergangszustand entscheidend beeinflussen zu können. Die Resultate widersprechen aber der Auffassung, daß sich die Adduktbildung über das Brückenkopfolefin 5e,e vollzieht, in keiner Weise. Eine mechanistische, 5e,e umgehende Alternative bietet sich für die zu den Propellanen 14c/t und 15c/t führenden Reaktionen nicht an.

Unabhängig davon, ob 5e,e nun eine zweifelsfrei gesicherte Existenz besitzt oder nicht, sei auf die präparative Bedeutung der Experimente hingewiesen. Im Zuge der Untersuchungen entstanden durch einfache Syntheseschritte vier neue Oxaz- und Aza[3.1.1]propellane³³). Eine Ausweitung der Produktpalette auf weitere Modelle scheint ohne weiteres möglich.

Die beiden cis-Addukte 14c und 15c konnten durch fraktionierende Kristallisation bzw. Hochvakuum-Destillation analysenrein gewonnen werden. Alle ¹H- und ¹³C-NMR- und massenspektroskopischen Daten sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Die trans-Addukte 14t und 15t ließen sich von den cis-Komponenten nicht vollständig abtrennen. Die Konstitutionsbestimmung erfolgte aber zweifelsfrei durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten. Für ein 14c/t-Gemisch gelang zusätzlich eine Elementaranalyse. Die typischen Ausbeuten für die jeweiligen Produktpaare lagen zwischen 35 und 40%.

In Abb.1 sind die ¹H-NMR-Spektren von 14c und eines 14c/t-Gemisches wiedergegeben.

Charakteristisch für die Unterscheidung von cis- und trans-Addukt sind die Kopplungsmuster sowie die chemischen Verschiebungen der Protonen 3-H von 14c bzw. 7-H von 14t. Während bei der cis-Verbindung für 3-H nur ein Dublett (⁴J ..

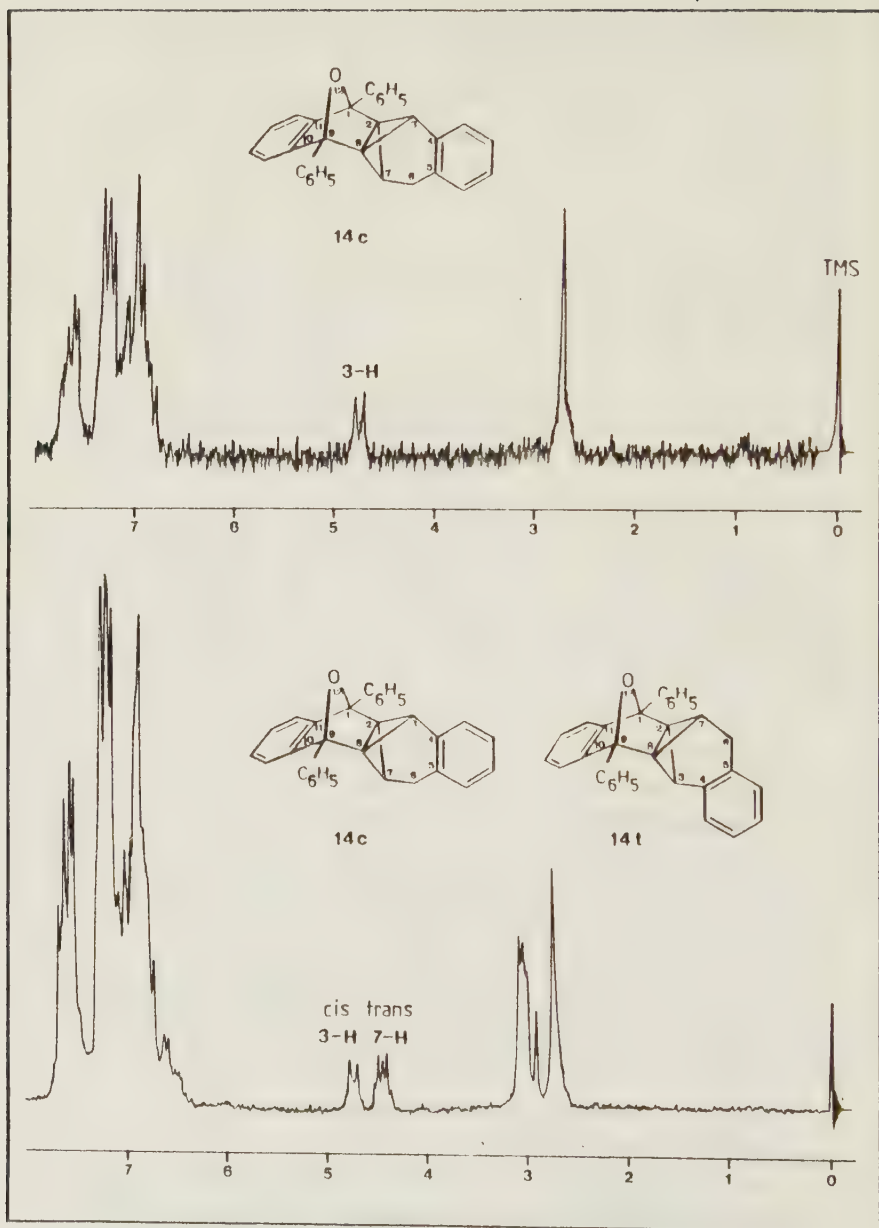
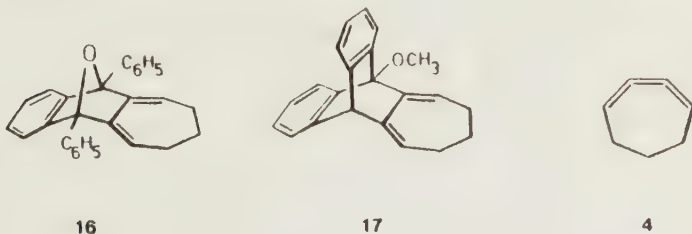


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektren von **14c** (oben) und eines Gemisches aus **14c** und **14t** (unten) in CDCl_3 ; δ -Skala in ppm.

5.0 Hz) durch Fernkopplung mit dem 7-H resultiert, erscheint bei der trans-Verbindung das 7-H zum Dublett von Triplets aufgespalten. Hierfür sind die beiden Protonen in 6-Stellung verantwortlich. Die Absorptionen von cis-3-H ($\delta = 4.82$) und trans-7-H ($\delta = 4.50$) erscheinen wegen der räumlichen Nähe zur Sauerstoffbrücke beide bei ungewöhnlich tiefem Feld. Der Benzo-Ring am Tricycloheptansystem hat dagegen nur geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung der am Bicyclobutan haftenden Protonen. Das Signal des 3-H in 14c liegt nur um 0.32 ppm bei tieferem Feld als das des 7-H in 14t.

B.II.2 Umlagerungstendenz von 5e,e in 18

Die oben beschriebene Reaktion zwischen 5e,e und DBF bzw. TMI hatte als einzige isolierbare Produkte die Diels-Alder-Addukte 14c/t und 15c/t ergeben. 5e,e besaß also genug Lebensdauer bis zur Abreaktion mit einem 1,3-Dien. Daß diese kinetische Stabilität keine Selbstverständlichkeit ist, zeigte die Eliminierung aus 2Br,5i mit Fluorid-Ionen zu 2e,e. Hierbei wurde für eine Reihe von Abfängern neben den gewöhnlichen Propellanen auch tricyclische 1,3-Diene gefunden. Konkret entstanden bei Verwendung von DBF bzw. MOA außer 12 und 13 auch 16 und 17 in temperatur- und konzentrationsabhängigen Verhältnissen.

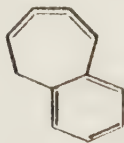


In einer mechanistischen Studie²²⁾ wurde gezeigt, daß 2e,e in das 1,2,3-Trien 4 umlagert. Dieses reaktive Zwischenprodukt addierte sich dann ebenfalls an 1,3-Diene zu den Pro-

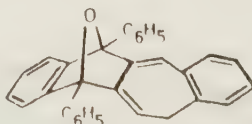
dukten 16 und 17. Am Beispiel 13 konnte die direkte Umwandlung von 13 in 17 ausgeschlossen werden.

Die Eliminierungen nach Methode II werden bei erheblich höheren Temperaturen durchgeführt als die der Halogen-Wasserstoff-Abspaltungen der Methode I. Der Unterschied kann je nach Versuchsführung bis zu 130°C betragen. Hierin dürfte die wesentliche Ursache für das Auftreten von 4 liegen. Da die Umlagerung 2e,e in 4 Orbitalsymmetrie-verboten sein sollte³⁴⁾, wird dieser Weg erhöhter Aktivierungsenergie erst bei höheren Temperaturen mit merklicher Geschwindigkeit beschritten³⁵⁾. Zu dem ist zu berücksichtigen, daß bei Methode II neben der höheren Temperatur auch ein stärker polares Solvens (DMSO) verwendet wird, in dem Cäsiumfluorid in der Sättigungskonzentration vorhanden ist. In diesem Medium könnten 2e,e Wege offen stehen, die in LDA/THF nicht gangbar sind.

Auf der Suche nach der 4-analogen Spezies 18 setzte man 5Br,Si nach Methode II mit 1.5 Äquiv. DBF in DMSO mit großem Überschuß CsF bei verschiedenen Temperaturen um. Das hierzu verwendete CsF war im Hochvakuum bei 200°C getrocknet worden. Über den Temperaturbereich von 20° bis 170°C konnte man immer die schon bekannten Propellane 14c und 14t erkennen, daneben trat aber jeweils das neue Addukt 19 auf. Die mittlere, nicht



18



19

signifikant temperaturabhängige Gesamtausbeute betrug 50%. Das durch ¹H-NMR-Integration bestimmte Verhältnis 19/(14c+14t) betrug bei 20°C 1:1 und veränderte sich kontinuierlich auf etwa 10:1 bei 170°C. Beachtung sollte man noch dem Verhältnis 14c:14t schenken. Auch bei dieser Methode entstanden beide Verbin-

dungen im schon gewohnten Verhältnis 1.1 : 1.0. Die Isomerisierung von 14c oder 14t als Quelle für 19 läßt sich damit ausschliessen.

Die Konstitution von 19 wurde insbesondere über das ^1H -NMR-Spektrum gesichert. Charakteristisch waren die Resonanzen der 6- H_2 ($\delta = 3.15$ ppm) und des 7-H ($\delta = 5.75$ ppm). 6-H erschien durch Kopplung mit 7-H ($J = 6.0$ Hz) als Dublett, 7-H durch die nämliche Kopplung als Triplet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem nur die Signale von C-1, C-6 und C-9 zugeordnet werden konnten, sowie das Hochauflösungs-Massenspektrum sind mit der angegebenen Struktur im Einklang.

In Abb. 2 sind zwei typische Roh-NMR-Spektren bei 20° und 120°C mit ihren wechselnden Anteilen an 19 und 14c/t dargestellt.

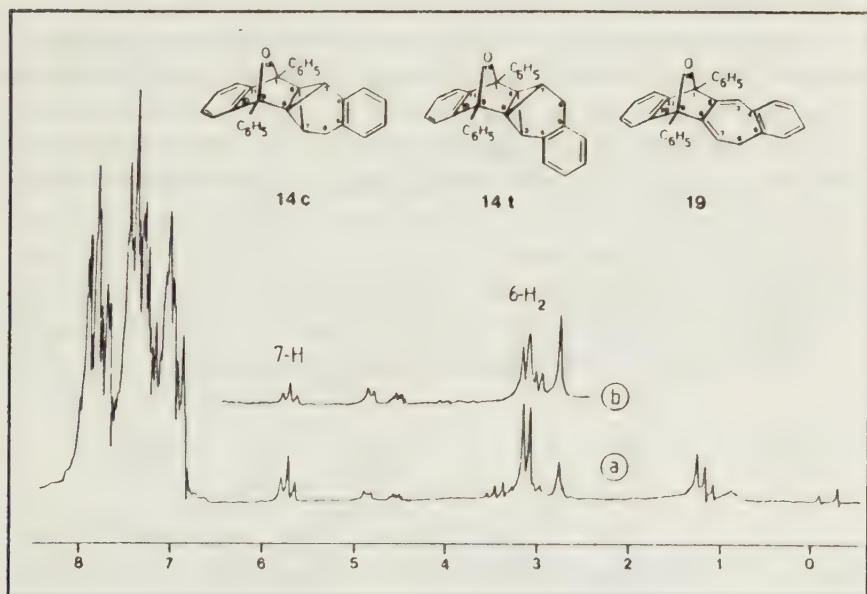


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektren typischer Rohansätze mit den Produkten 14c, 14t und 19 in C_6D_6 ; δ -Skala in ppm. a) Reaktionstemperatur 120°C , b) 20°C ; die Zuordnung bezieht sich auf die Signale von 19.

Überträgt man die Gültigkeit der Mechanismus-stützenden Experimente bei der Umlagerung von 2e,e in 4 auf das System 5e,e, kommt man zu folgenden Schlüssen:

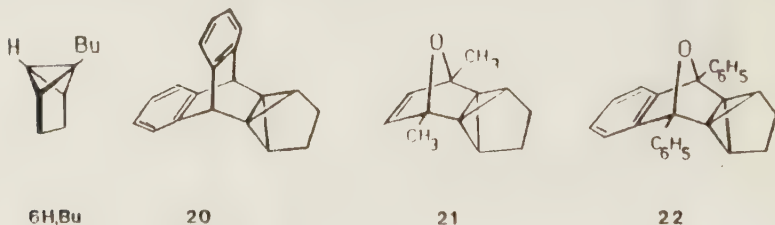
- 1) Die Zwischenstufe 5e,e kann analog 2e,e in das 1,2,3-Trien 18 umlagern.
- 2) Diese Umlagerung gewinnt mit steigender Temperatur an Bedeutung.

Eine Diskussion der Umlagerungstendenz verschiedener Brückenkopf-Olefine findet sich im Kap.C.III .

B.III Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en (6e,e)

B.III.1 Vorbemerkung

Das Brückenkopf-Olefin 6e,e wurde schon früher nachgewiesen^{21b)}. Das Chlorbicyclobutan 6H,Cl lieferte mit metallorganischen Basen, wie BuLi, Substitutionsprodukte 6H,Bu, die auf einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus hindeuteten. Auch Diels-Alder-Reaktionen konnten durchgeführt werden.



Nach Methode I erhielt man dabei die Propellane 20^{21b)}, 21 und 22³⁶⁾. Die Konstitution von 20 wurde durch eine Röntgenstruktur-Analyse belegt. Mit diesen Ergebnissen war die Existenz eines Dehydrobicyclobutans 6e,e ausreichend dargelegt.

Drei Fragen zum Tricyclohexan-Themenkomplex bedurften aber darüber hinaus der Klärung:

- 1) Im Tricyclohexan 6H,H ist der Interplanarwinkel, der

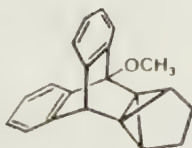
die Neigung der beiden Dreiringe gegeneinander beschreibt, kleiner als im Tricycloheptan 2H,H. Hieraus könnte sich eine unterschiedliche Reaktivität von 6e,e gegenüber dem höheren Homologen 2e,e ergeben.

2) Wie schon 2e,e und 5e,e könnte auch 6e,e die Fähigkeit zur Umlagerung in ein cyclisches 1,2,3-Trien besitzen.

3) Die Propellane mit der Tricyclohexan-Untereinheit besitzen nur geringe konformative Beweglichkeit in der Zweikohlenstoffbrücke. Damit sind sie aber prädestiniert für die röntgenografische Elektronendichte-Bestimmung, aus der sich Aussagen über die Elektronenverteilung in Propellananen machen lassen sollten.

B.III.2 Reaktivitätsvergleich zwischen 6e,e und 2e,e

Weiter oben wurde bereits das Konkurrenzexperiment zwischen 2e,e und DBF bzw. MOA erwähnt. Die gemessene Konkurrenzkonstante von 7.8 zu Gunsten von DBF spiegelt das hohe Selektionsvermögen der Zwischenstufe 2e,e wider. Um eine vergleichbare Konkurrenz auch für 6e,e durchführen zu können, mußte erst das noch unbekannte Propellan 23 erzeugt und charakterisiert werden. Hierzu setzte man 6H,Cl unter Kühlung auf -30°C mit LTMP und MOA in THF um und ließ die Mischung auf Raumtemperatur kommen. 23 wurde in 44-proz. Ausbeute isoliert und konnte durch ^1H -, ^{13}C -NMR-, durch das Massenspektrum und die Elementaranalyse identifiziert werden.



23

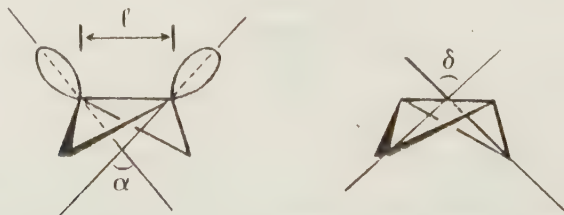
Durch die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von 22 und 23 im ^1H -NMR-Spektrum wurde eine Gehaltsbestimmung in Konkurrenzexperimenten mit DBF und MOA möglich. Hierzu setzte

man jeweils äquimolare Mengen an 6H,Cl, DBF und MOA mit 0.5-fachem Überschuß an LTMP um. Die Konstante ergab sich zu 4.5 durch ^1H -NMR-Integration von 22 und 23 im Rohspektrum (Tab. 15 im Exp. Teil). Bei Berücksichtigung aller Meßungenauigkeiten ist dieser Wert von 4.5 signifikant kleiner als der bei der Vergleichs-Konkurrenz von 2e,e ermittelte von 7.8.

Die Interplanarwinkel (δ) in den reaktiven Zwischenstufen 2e,e bzw. 6e,e sind natürlich unbekannt. Nimmt man aber an, daß eine Änderung der Interplanarwinkel beim Übergang von 2H,H nach 2e,e bzw. von 6H,H nach 6e,e in vergleichbarem Ausmaß stattfindet, würde der Unterschied wie in den Grundkörpern etwa 10° betragen. (Da die Daten für die Grundkörper bisher nicht gemessen wurden, mußte auf die Winkel von Derivaten (Tab.2, Nr. 1,6 und 5,7,8) zurückgegriffen werden, die aber eine vernünftige Abschätzung erlauben)

Der einzige, wesentliche Strukturunterschied, der für die veränderte Selektivität verantwortlich sein könnte, ist dann aber gerade diese deutliche Diederwinkelverkleinerung. Der Einfluß dieser Verengung auf die Reaktivität des Brückenkopf-Olefins ist von vornherein nicht abschätzbar. Zwei Gesichtspunkte sollten eine Rolle spielen.

Überträgt man die von Irgartinger³⁷⁾ aufgezeigte grob-lineare Abhängigkeit zwischen Zentralbindungs-länge (ℓ) in Bicyclobutanen und δ -Werten auf Dehydrobicyclobutane, müßte eine Aufweitung von δ eine Streckung von ℓ bewirken. Die Konsequenz wäre eine geringere Überlappung der für den ungesättigten Charakter von 2e,e verantwortlichen Hybridorbitale,



damit verbunden eine HOMO-Anhebung und LUMO-Absenkung, die zu erhöhter Reaktivität von 2e,e führen sollte.

Andererseits vergrößert sich der Winkel zwischen den Symmetrie-Achsen (α) der Hybridorbitale bei abnehmendem δ . Mit größerem α geht aber eine schlechtere Überlappung der Orbitale einher. Jetzt wäre die Konsequenz, daß 6e,e reaktiver sein sollte.

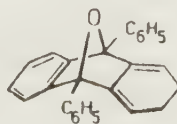
Von den gemessenen Selektivitäten auf Reaktivitäten zu schliessen, erscheint zu spekulativ. Da das Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip nicht unumstritten ist³⁸⁾, sollte man sich zusammenfassend auf die Feststellung beschränken: Dehydrobicyclobutane mit größerem Interplanarwinkel sind bei Diels-Alder-Reaktionen selektiver.

B.III.3 Umlagerungstendenz von 6e,e in 24

Die bisher untersuchten Dehydrobicyclobutane 2e,e und 5e,e zeigten erst bei höherer Temperatur, also bei Erzeugung nach Methode II, Tendenzen zur Umlagerung in die entsprechenden 1,2,3-Triene 4 bzw. 18. Bei den oben beschriebenen Tieftemperatur-Konkurrenzen mit 6e,e wurden keinerlei Hinweise auf Folgeprodukte von 24 beobachtet. Deshalb erzeugte man 6e,e aus dem Bromsilan 6Br, Si bei Temperaturen bis zu 150°C in Gegenwart des Abfängers DBF. Sollte 24 auftreten, wären Addukte mit DBF denkbar. Diese müßten dann die Konstitution 25 besitzen.



24



25

Über den ganzen Temperaturbereich beobachtete man das Auftreten des Normaladduktes 22 mit deutlich sinkenden Aus-

beuten bei steigender Temperatur. Bei 20°C konnten spektroskopisch noch 43%, bei 150°C nur noch 5-10% an 22 festgestellt werden. Bei 120°C und 150°C trat ein olefinisches Nebenprodukt auf, dem aber durch Vergleich mit 16 bzw. 19 wohl nicht die Konstitution 25 zukommt. Die Identifikation des Nebenproduktes war bei einer Absolutausbeute von 2-4% nicht möglich.

Prinzipiell kann eine Umlagerung in 24 auf Grund der experimentellen Fakten nicht ausgeschlossen werden. Die elektronisch vergleichbaren Cycloalkine neigen mit abnehmender Ringgröße immer weniger zu [2+4]-Cycloadditionen³⁹⁾. Es wäre also auch bei 24 unter Umständen mit einer verringerten Reaktionsfähigkeit gegenüber 1,3-Dienen zu rechnen. Dann würde 6e,e vermutlich durch Polymerisation dem Zugriff entzogen.

B.III.4 Zur Differenz-Elektronendichte in der Zentralbindung des [3.1.1]Propellans 10

Elektronendichte ist eine meßbare Größe. Mit Hilfe der Röntgenspektroskopie läßt sich die Gesamt-Elektronendichte in einem Molekül feststellen^{24b)}. Diese Dichte beinhaltet die Summe aller Elektronen der einzelnen Atome. Der Chemiker ist aber vielmehr an den geringfügigen Verschiebungen der Elektronendichte der Valenzelektronen interessiert, die durch Bindungsbildung zustande kommen. Die Ermittlung dieser, gemessen an der Gesamt-Elektronendichte, kleinen Dichteveränderungen ist das Ziel der sogenannten Differenz-Elektronendichte-Bestimmung. Um die Bindungseffekte zu berechnen, geht man von der experimentell beobachteten Gesamt-Elektronendichte aus ($\rho_{\text{beobachtet}}$) und subtrahiert hiervon die Dichte der freien Atome in ihrem elektronischen Grundzustand ($\rho_{\text{sphärisch, Atom}}$)²⁴⁾. Die isoliert betrachteten Atome zentriert man hierzu auf den gemessenen Atomlagen im Kristall. Die so erhaltene Differenzfunktion (Gleichung 1) nennt man Deformationsdichte, da sie durch die Deformation der sphärischen Ladungsverteilung beim Bindungsschluß entstanden ist.

$$(1) \quad \rho_{\text{Deformation}} = \rho_{\text{beobachtet}} - \sum_{\text{Atome}} \rho_{\text{sphärisch, Atom}}$$

Von grundlegender Bedeutung bei der Bestimmung der Deformationsdichte ist die unabhängige Ermittlung der Atompositionen und der Elektronenverteilung. Anfänglich waren hierzu zwei aufwendige Meßverfahren nötig. Die Atomparameter wurden durch Neutronenbeugung, die Elektronenverteilung durch Röntgenbeugung bestimmt (sog. "X-N" -Methode). Mit weniger experimentellem Aufwand und noch ausreichender Präzision lassen sich unterdessen beide Größen ausschließlich aus Röntgenreflexen gewinnen. Aus der Verfeinerung der Beugungsdaten bei großem Bragg-Winkel erhält man die Atomparameter und durch die Fourier-Summierung der Reflexe bei kleinem Bragg-Winkel die Gesamt-Elektronendichte ($\rho_{\text{beobachtet}}$, sog. "X-X"-Meth.)²⁴⁾

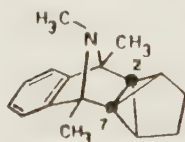
Aus der Definition von $\rho_{\text{Deformation}}$ ist das Grundproblem dieser Messungen leicht zu erkennen. Man bildet Differenzen zwischen zwei großen Summanden, um dann Deformationsdichten in der Größenordnung von 0.5 eÅ^{-3} zu erhalten. Dies bewirkt insbesondere in der Nähe der Atomkerne größere Fehler⁴⁰⁾. Als Folge davon müssen beide Summanden möglichst genau bestimmt werden. Man gewinnt deshalb die Röntgenreflexe bei tiefen Temperaturen, um die Moleküle auf einem möglichst tiefen Schwingungszustand zu halten. Hierdurch verstärken sich die bei Raumtemperatur zu schwachen Reflexe mit großem Bragg-Winkel, was für die Genauigkeit der Atomparameter von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die üblichen Standardabweichungen liegen unter 0.07 eÅ^{-3} ²⁴⁾. Die Peakhöhen für Bindungen oder einsame Elektronenpaare erreichen bis zu 0.7 eÅ^{-3} . Sie werden meist in Konturliniendiagrammen in Intervallen von 0.05 eÅ^{-3} wiedergegeben. Solche Diagramme zeigen im Bereich zwischen zwei kovalent gebundenen Atomen eine erhöhte Differenz-Elektronendichte, in Kernnähe der Atome eine "negative" Dichte an.

Absolute Angaben der Deformationsdichte lassen sich aus den Konturlinien nur schlecht ablesen, da sie vom Verfeinerungsprogramm und den verwendeten Funktionen abhängen, nach

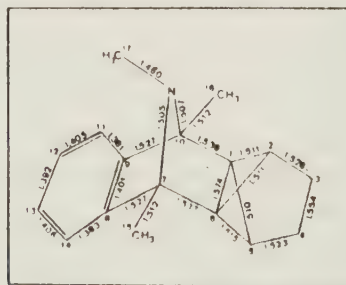
denen $\rho_{\text{sphärisch, Atom}}$ berechnet wurde. In der Praxis sind also nur vergleichende Betrachtungen zwischen Dichten verschiedener Bindungen innerhalb einer Struktur angebracht.

Der nicht präzise bestimmbare, wahre Betrag der Deformationsdichte zwischen zwei kovalent gebundenen Atomen wäre ein Maß für die Stärke der Bindung. Andere physikalische Meßverfahren wie IR-, PE- oder NMR-Spektroskopie verschaffen Einblick in Art und Stärke von Bindungen. Eine Kombination dieser Verfahren mit den erhaltenen Deformationsdichten sollte eine verbesserte Quantifizierung der Dichteangaben ermöglichen. Natürlich ist eine gewisse Kontrolle der Beträge und der Vorzeichen von Differenzdichten auch auf theoretischem Weg möglich. So findet sich in der Literatur häufig der Vergleich von Deformations- und berechneten Dichten⁴¹⁾.



10

Das von mir synthetisierte Propellan 10 wurde von Dunitz und Mitarbeitern an der ETH-Zürich röntgenografisch vermessen und aus den Meßdaten die Differenz-Elektronendichte ermittelt. Es war dies das erste Bicyclobutan, an dem eine solche Dichtebestimmung vorgenommen wurde⁴²⁾. Die Motivation hierfür lieferte die ungewöhnliche Molekülgeometrie von 10, besonders die Anordnung der Substituenten an den Brückenköpfen C-2 und C-7, die alle in einer Raumhälfte liegen^{23a)}. Diese geometri-



trische Besonderheit war zwar schon mehrfach beobachtet worden^{20b,23a,b)}, im Gegensatz zu allen anderen Beispielen aber besitzt 10 ein starres Kohlenstoffgerüst. Damit war dieses Propellan prädestiniert zur Elektronendichte-Bestimmung.

Abb.3 gibt die Bindungslängen wieder. Die von Dunitz verwendete Numerierung der Atome wird für den Rest des Kapitels

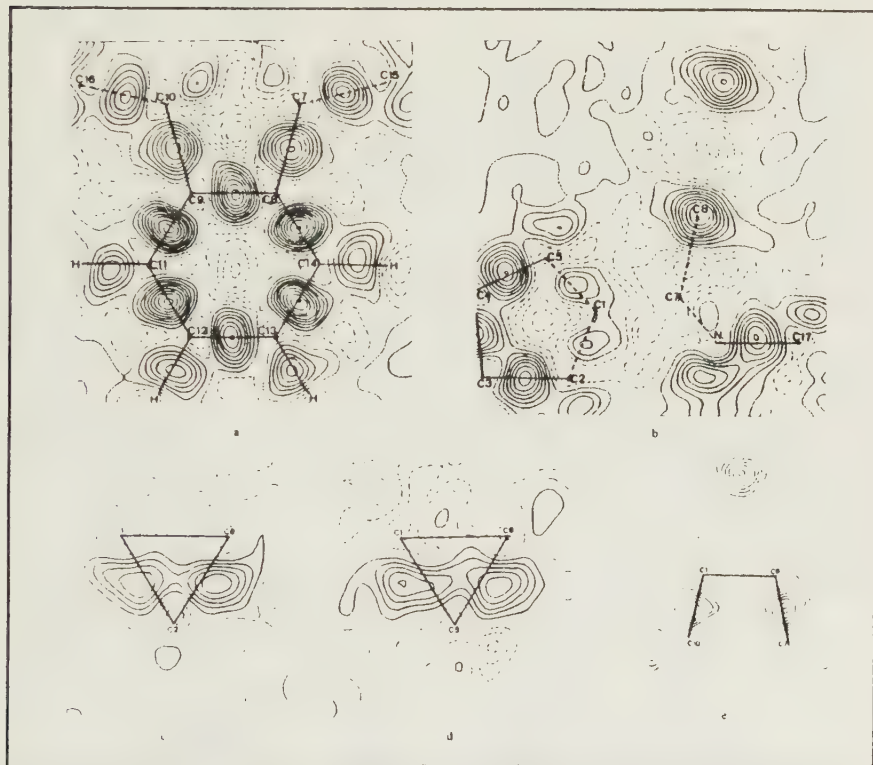
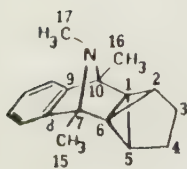


Abb. 4: Konturliniendiagramme einiger Schnitte durch 10: a) Ebene des Aromaten, b) Spiegelebene des Moleküls, c) Ebene durch die invertierten C-Atome und C-2, d) Ebene durch die invertierten C-Atome und C-5, e) Ebene durch die invertierten C-Atome und C-7. Konturlinien in Intervallen von 0.05 eA^{-3} ; ausgezogene Linien für positive, gestrichelte für negative und gepunktete für keine Differenzdichte



übernommen. In Abb.4 sind alle wichtigen Schnitte durch 10 mit den jeweiligen Konturliniendiagrammen der Deformationsdichte abgebildet.

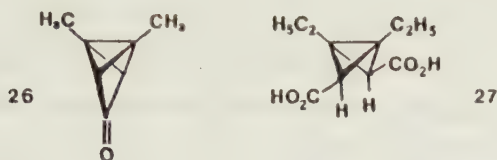
Betrachtet man die Schnitte c,d und e in Abb.4, fällt auf, daß sich zwischen C-1 und C-6 keine Bindungselektronendichte befindet. Auch ausserhalb der Raumhälften, in denen C-1 bzw. C-6 Bindungen betätigt, treten keine signifikanten Dichtekonturen auf. Im Gegensatz hierzu stehen alle übrigen Bindungen des Moleküls, einschließlich des freien Elektronenpaares am Stickstoff. Es finden sich Dichten bis zu 0.5 eÅ^{-3} (Schnitt a und b, Abb.4). Nach der Definition der Deformationsdichte entspricht damit die Ladungsverteilung in der C-1-C-6-Bindung derjenigen, die durch zwei isolierte Kohlenstoffatome im Abstand 157 pm verursacht würden. Üblichen Bindungsvorstellungen gemäß existiert also keine kovalente Bindung zwischen C-1 und C-6. Bemerkenswert ist die Länge (besser: Kürze) der Zentralbindung. Mit 157 pm entspricht sie praktisch einer normalen $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -Bindung mit 154 pm.

Dieses Ergebnis fordert zu Fragen heraus, deren Beantwortung für die Erklärung des experimentellen Resultats von Bedeutung sind:

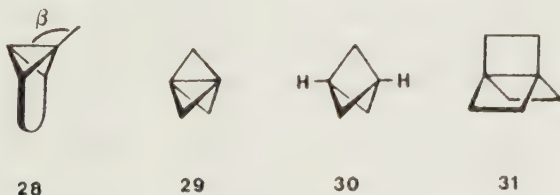
- a) Sind Differenz-Elektronendichte-Bestimmungen an Bicyclo-[1.1.0]butan-Derivaten ermittelt worden? Solche Untersuchungen würden Auskunft darüber erteilen, ob die zentrale Bicyclobutan-CC-Bindung ein "normales Dichteverhalten" aufweist.
- b) Zu welchen Aussagen über die Natur von Propellan-Bindungen kommen MO-Rechnungen?
- c) Besitzt das Propellan 10 Diradikal-Charakter?
- d) Existieren Moleküle, in denen trotz normaler Abstandswerte keine Deformationsdichte zwischen den Atomen auftritt?

Einige Antworten auf diese Fragen konnten in der Literatur gefunden werden. Kürzlich wurden die Resultate von zwei Deformationsdichte-Bestimmungen an den Bicyclobutanen 26⁴³⁾ und 27^{41a)} publiziert. In beiden Fällen findet sich Differenz-

Elektronendichte zwischen den Brückenköpfen. Wie man bei so stark gespannten Molekülen nicht anders erwarten würde, findet



man das Maximum der Bindungsdichte, wie für Cyclopropane typisch⁴⁴⁾, leicht außerhalb der direkten Kern-Kern-Verbindungs-
linie. Ein wesentliches Charakteristikum unterscheidet aber 26 bzw. 27 von 10, und zwar die räumliche Anordnung der Brückenkopf-Substituenten. Bei 26, 27 und anderen, nicht weiter verbrückten Bicyclo[1.1.0]butanen zeigen nicht alle Substituenten in eine Raumhälfte. Die Bindungswinkel β (siehe 28) schwanken zwischen 120° und 140° . In Propellananen sind die entsprechenden Winkel erheblich kleiner. Die β -Werte liegen für 10 bei ca. 102° ⁴²⁾ und für den Extremfall des [1.1.1]Propellans 29 nur noch bei $\leq 60^\circ$. Es liegt die Vermutung nahe, daß sich die Abnahme von β mit einer Umorganisation der Zentralbindung in dem Sinne einhergeht, daß Differenzdichte zwischen den Brückenköpfen in andere Bereiche "abfließt". Demnach würde man auch für 29 keine Differenzdichte in der C-1-C-3-Bindungsachse erwarten.



Neben dieser vermuteten Korrelation zwischen der Größe von β und der der Differenz-Elektronendichte in der Zentralbindung gibt es einen experimentell belegten Zusammenhang zwischen β und der Länge der Zentralbindung in Bicyclobuta-

Tab. 2: Geometrische Daten einiger Bicyclobutane und Propellane.
Interplanarwinkel und Bindungswinkel in ($^{\circ}$), Zentral-
bindungs-längen in pm.

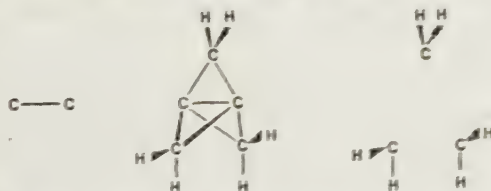
Nr.	Struktur	Interplanar- winkel δ	Zentralbin- dungs-länge ℓ	Bindungs- winkel β	Lit.
1		122	150	128	45
2		106	145	134	46
3		≈ 86	141	≈ 146	41, 43
4		-	144	-	41
5		≈ 111	146	120-140	41
6		122	148	128-133	47
7		113	154	110	21b
8		114	157	≈ 102	42
9		-	155	113	48
10		122	155	102	20b

nen. Tab.2 enthält hierzu einige B-Werte, Zentralbindungs-längen und Interplanarwinkel. Vergleicht man die Nummern 2,5 mit 7 und 8, oder 1,6 mit 10, so geht die Verkleinerung von a mit einer deutlichen Aufweitung der Bindung um bis zu 12 pm einher. Damit sollte eine Schwächung der Bindung verbunden sein.

In einer grundlegenden Arbeit beschreiben Newton und Schulman⁴⁹⁾ die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen am [1.1.1]Propellan 29 und dem Bicyclo[1.1.1]pentan 30. Sie finden für die Zentralbindung von 29 im Singulett-Grundzustand einen Abstand von 160 pm. Das für diese Bindung im wesentlichen verantwortliche Molekülorbital zeigt einen klaren Mangel an Elektronendichte zwischen den Brückenköpfen, wie eingangs bereits gefordert wurde.

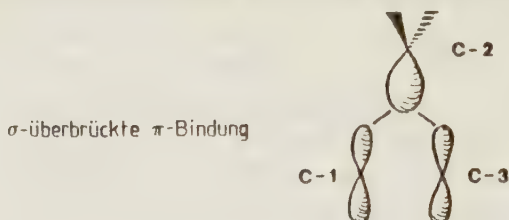
Auch eine spätere Arbeit von Wiberg⁵⁰⁾ wendet sich mit verbesserten Basissätzen noch einmal dieser Problematik zu. Abgesehen von leichten Veränderungen der optimalen Geometrien zeigen berechnete Differenz-Elektronendichten für [1.1.1]- und [2.1.1]Propellane ähnliche, nämlich in der Nähe von Null befindliche Werte, wie sie bei 10 gemessen wurden. [2.2.1]Propellane wie 31 weisen allerdings deutliche Deformationsdichten auf.

Kürzlich publizierte Allen⁵¹⁾ die Ergebnisse seiner MO-Kalkulationen an 29. In ähnlicher Vorgehensweise wie Walen am Cyclopropan⁵²⁾, zerteilte er 29 in Segmente: die zwei-Kohlenstoffgruppe der Zentralbindung und die verbleibenden drei Methylengruppen. Sowohl für das CC-Fragment als auch für die zu einer Einheit zusammengefaßten CH₂-Fragmente berechnete er die Orbitalschemata. Die drei CH₂-Fragmente wurden hierfür



auf den für 29 berechneten Positionen in identischer Anordnung fixiert. Durch Kombination der beiden Fragment-Orbital-

schemata erhielt Allen das Orbitalenschema von 29. Um zu entscheiden, welche der Orbitale für die Bindungsbildung zwischen C-1 und C-3 verantwortlich sind, wurde der Einfluß auf die Orbitalenergien bei Streckung der C-1-C-3-Bindung berechnet. Bindende Orbitale sollten hierdurch destabilisiert werden. Eine Destabilisierung fand sich bei Orbitalen, die vorwiegend



aus 2p-Anteilen des CC-Fragments und sp^2 -Anteilen der CH_2 -Fragmente gebildet werden. Allen nennt diesen Typ einer Elektronenmangel-Bindung σ -überbrückte π -Bindung und vergleicht ihn mit dem Bindungstyp in Carboranen⁵³⁾. Diese Orbitale tragen zur Elektronendichte auf der C-1-C-3-Bindungsachse nicht bei. Abb.5 zeigt gerechnete Deformationsdichten in der Ebene durch C-1,

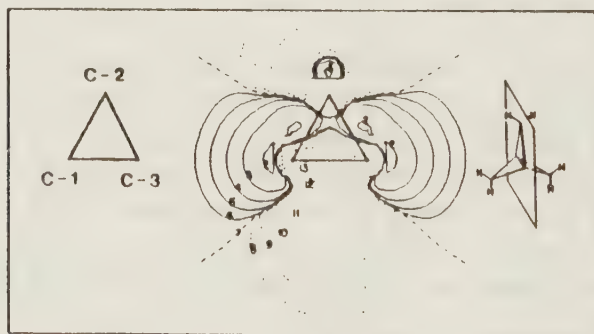


Abb. 5: Gerechnete Deformationsdichten im [1.1.1]-Propellan; Schnitt durch die C-1-C-2-C-3-Ebene.

C-2 und C-3. Man findet keine vermehrte Dichte zwischen den Brückenköpfen, dafür aber im Bereich, in dem die Seitenbindungen C-1-C-2 und C-3-C-2 zusammenfallen. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit den von Dunitz an 10 gemessenen De-

formationsdichten (siehe Abb.4, Schnitt c und d).

In 10 liegen alle Elektronen mit gepaartem Spin vor; 10 besitzt also Singulett-Charakter. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen keine Besonderheiten, die zu erwarten wären, wenn das Propellan 10 im Triplett-Zustand existierte. Newton und Schulman⁴⁹⁾ berechneten den Energieunterschied und die Struktur für 29 im Triplett-Zustand. Unter Beibehaltung der D_{3h} -Symmetrie weitet die Bindung C-1-C-3 auf 180 pm auf. Die zugehörige Gesamtenergie liegt 2.2 eV über der des Singulett-Grundzustandes. Die Autoren schließen hieraus, daß 29 im Singulett-Zustand vorliegen sollte.

In den letzten Jahren sind einige Arbeiten unter Anwendung der "X-N" - bzw. "X-X" -Methode mit geringen, bis hin zu negativen Differenzdichten erschienen⁵⁴⁾. Beobachtet wurden diese Phänomene in C-O-, N-N-, N-O- und C-F-Bindungen. Mit den Ergebnissen an 10⁴²⁾ wurde nun auch der erste Vertreter einer ungewöhnlichen CC-Bindung entdeckt.

Die Frage nach der Elektronenverteilung und der Bindungsenergie für die zentrale CC-Bindung in Kleinringpropellannen ist zu sehr im Fluß, als daß zu diesem Punkt endgültige Aussagen möglich wären. Das Einbeziehen weiterer Propellan-Modelle in die röntgenografische Differenz-Elektronendichte-Bestimmung und die Ermittlung von thermochemischen Daten, die Auskunft über die Stärke der CC-Bindung geben, sind vorrangige Ziele. Relative, auf das Bicyclo[1.1.0]butan bezogene Werte der Bindungsenergie ließen sich vermutlich leicht durch Messung der Reaktionswärme der Thiophenol-Addition an solche Systeme erhalten. Wünschenswert wäre ferner die Kenntnis der Kraftkonstante der zentralen Propellan CC-Streckschwingung sowie der ^{13}C - ^{13}C -NMR-Kopplungskonstante dieser C-Atome. Erst wenn solche Daten an einer ausreichenden Zahl von Modellen vorliegen, wird sich ein befriedigendes Bild der Propellan-CC-Bindung zeichnen lassen.

B.IV Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]hept-3-en (7e,e)

B.IV.1 Einführung in eine mechanistische Studie zum Nachweis von 7e,e

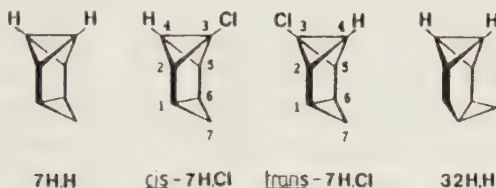
Der Existenznachweis von freien Zwischenstufen mit Dehydro-Bicyclobutan-Konstitution gelang bisher nur bei Reaktionen von 2e,e mit 1,3-Dienen. Hier konnte nämlich mit kinetischen Konkurrenzexperimenten die Unabhängigkeit des Produktverhältnisses sowohl vom verwendeten Edukt als auch von der Base eindeutig nachgewiesen werden²⁰⁾. Die nach einem Eliminierungs-Additionsmechanismus ablaufenden nucleophilen Substitutionsreaktionen Brückenkopf-halogenierter Bicyclo[1.1.0]-butane lassen erwarten, daß das eintretende Nucleophil an jedes der Brückenkopf-atome gebunden werden kann. Bei einem Teil des Materials tritt das Nucleophil also nicht an das C-Atom, an dem das Nucleofug gebunden war. Substitutionen, die dieses formale Kriterium des Positionswechsels erfüllen, nennt man nach Bunnet "Cine-Substitutionen"⁵⁵⁾. Der in Schema 4 dargestellte Mechanismus fordert "Cine-Produkte", deren experimenteller Nachweis eine wesentliche Stütze für das Auftreten von Brückenkopf-Olefinen nicht nur bei Cycloadditionen sondern auch bei nucleophilen Substitutionen darstellen würde.

Schema 4:



Auf Grund der sehr geringen Durchschwingbarriere der endo-, endo-annellierten Brücke sind die entsprechenden Produkte der Addition an 2e,e aber nicht unterscheidbar. Damit kann man an diesem Modell die "Cine-Substitution" nicht beweisen. Wollte

man die Unterscheidbarkeit der Brückenkopf-Positionen erzwingen, müßte man durch geeignete Substitution die Symmetrie des Moleküls reduzieren. Da eine spezifische Isotopenmarkierung von C-1 bzw. C-7 in 2H,Cl nicht einfach durchführbar ist, bietet sich eine Strukturvariation in der Brücke an. Zwei leicht zugängliche, hierfür geeignete Modelle sind 7H,H und das Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (32H,H) das erstmals von Paquette⁵⁶⁾ synthetisiert wurde.



Der in die Brücke eingeführte Dreiring erfüllt die oben gestellte Forderung; die Brückenkopf-Positionen sind jetzt verschieden. Damit sind aber sowohl die an C-3 chlorierten cis- und trans-Edukte als auch die hieraus durch nucleophile Substitution entstehenden Produkte diastereomer zueinander und unterscheidbar. Anders als in isotopen-markiertem 2e,e ist in 7e,e und 32e,e die symmetrische Ladungsverteilung des Olefins durch die unterschiedliche Nähe der Brückenköpfe zum Dreiring aufgehoben. Die Konkurrenzkonstante der Addition eines Nucleophils an die "ungesättigten" C-Atome muß nun keineswegs bei 1.0 liegen.

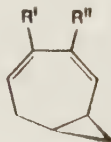
Neben diesem Weg unter Ausnützung der Diastereomerie von Edukten und Produkten, wäre prinzipiell auch folgende Vorgehensweise denkbar: Enantiomere Chlorverbindungen, z.B. 5H,Cl werden mit signifikantem Enantiomeren-Überschuß erzeugt und der nucleophilen Substitution unterworfen. Verläuft die Reaktion tatsächlich nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus, bilden die Produkte ein Racemat, da 5e,e eine nicht-chirale Spezies ist. Sehr elegant wurde diese Methode von Baumgärtel⁵⁷⁾ zum Nachweis von 1,5- und 1,7-Dehydroquadricy-

clan als Zwischenstufe genutzt. In der vorliegenden Arbeit konnte dieses Verfahren mangels einer einigermaßen aussichtsreichen enantioselektiven Synthese von 5H,Cl oder ähnlichen Verbindungen nicht angewendet werden.

Erste orientierende Versuche zum Mechanismus der nucleophilen Substitution von c- bzw. t-32H,Cl unter Nutzung der Cine-Substitution gelangen Römer⁵⁸⁾. Er erhielt bei Verwendung von BuLi in großem Überschuß Cine-Produkte. Leider zeigte sich, daß aus 32e,e unter den Reaktionsbedingungen hauptsächlich die 1,3-Diene 33a und b entstanden waren. Es konnten zwar alle Produkte gaschromatografisch erfaßt werden, doch litt die mechanistische Schlüssigkeit der Untersuchung am geringen Anteil (17-20%) von nicht-umgelagertem Substitutions-Material c- und t-32H,Bu. Zudem blieb unklar, auf welchem Weg sich 33a und b gebildet hatten. Auch die Konstitutionssicherung dieser Produkte war ungenügend.



32e,e



33

33 a: $R' = Bu, R'' = H$

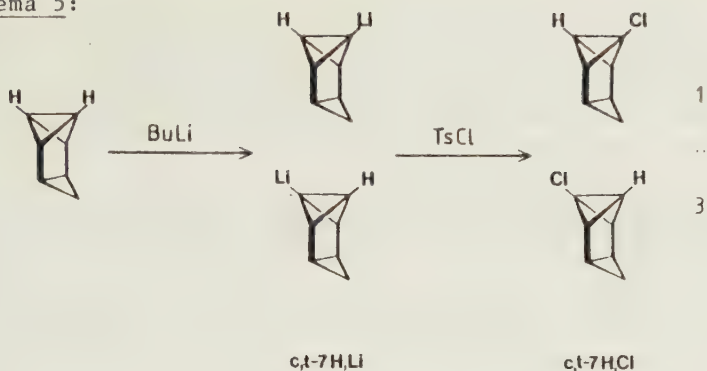
b: $R' = H, R'' = Bu$

Bei der angegebenen Konkurrenzkonstante von vier zugunsten von t-32H,Bu bedeutete dies einen Anteil der Cine-Produkte von 4% bzw. 14%. Da die Untersuchungen an 32e,e nicht zufriedenstellend verlaufen waren, wurde das zweite, eingangs erwähnte Bicyclobutan 7H,H herangezogen.

B.IV.2 Trennung und Identifikation der cis- und trans-3-Chlor-tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptane c- und t-7H,Cl

Die in Kap.B.I skizzierte Synthese lieferte die isomeren Chloride c- und t-7H,Cl im Verhältnis von 1:3 (Schema 5). Ursächlich hierfür ist die geringfügig unterschiedliche kinetische Acidität beider Brückenköpfe. Wie durch ¹H-NMR-Spek-

Schema 5:



troskopie der Anionen 7H, Li gezeigt werden konnte (siehe Kap. D.III), beträgt bereits das Verhältnis von c- zu t-7H, Li 1:3.

Zahlreiche Versuche, beide Chlorverbindungen auf eigens für dieses Problem präparierten, basisch beschichteten Säulen gaschromatografisch zu trennen, schlugen wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Spuren elektrophiler Agenzien fehl. Man isolierte ausschließlich nicht identifizierte Umlagerungsprodukte. Da je Ansatz nur etwa zwischen ein und zwei Gramm Gesamtmaterial zur Verfügung standen, konnte keine vollständige Trennung der beiden Komponenten durch fraktionierende Destillation erzielt werden. Unter Ausnützung des höheren Siedepunktes der anti-Verbindung wurden an der Mikrospaltröhr-Kolonne c/t-Verhältnisse zwischen 0.2/1 und 0.8/1 und in Ausnahmefällen zwischen 0.1/1 und 2/1 erhalten. Auch diese Destillationen wurden häufig von katalysierten Umlagerungen der Chloride begleitet. Erfreulicherweise hatten die umgelagerten Produkte erheblich höhere Siedepunkte, sodaß eine glatte Abtrennung der Chlorbicyclobutane möglich war.

Zur Charakterisierung der Chlorverbindungen wurden jeweils Mischungen mit deutlich verschiedenen c/t-Gehalten verwendet. Auf diese Weise gelang die Zuordnung der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Gemische. Zusätzlich lieferte das analysenreine Gemisch das erwartete Massenspektrum.

Im ^1H -NMR-Spektrum waren besonders die Signale von cis-4-H und trans-4-H charakteristisch. Beide zeigten als Folge

der Chlorsubstitution den erwarteten Tieffeld-Shift und die Aufspaltungsvereinfachung, die durch den Wegfall der Kopplung mit dem Proton am zweiten Brückenkopf entsteht. Die Gehaltsbestimmung der Edukt-Mischungen gelang durch ^1H -NMR-Integration über cis- und trans-4-H.

In Abb. 6 ist ein ^1H -NMR-Spektrum eines Gemisches von c- und t-7H,Cl dargestellt.

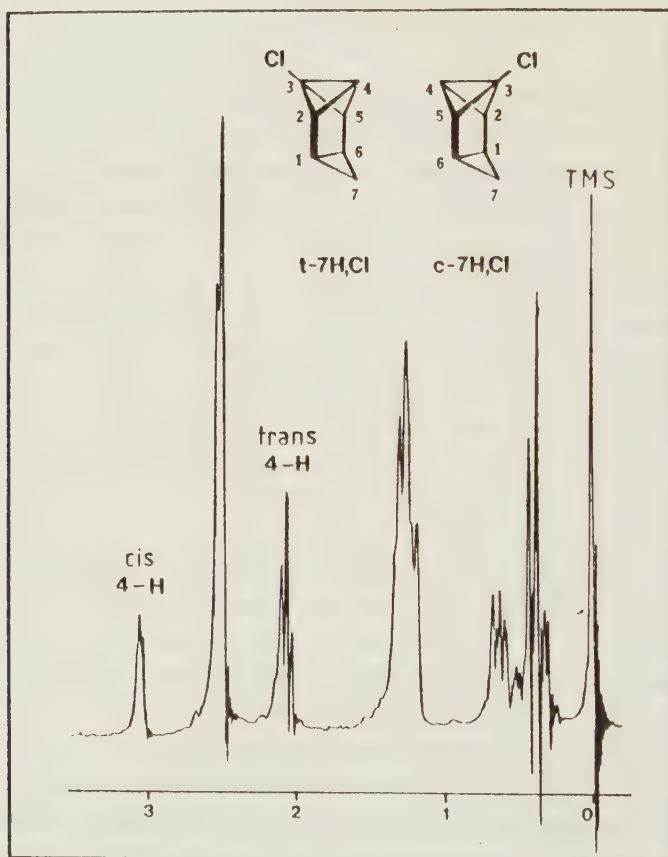


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum eines Gemisches aus trans- und cis-7H,Cl in CCl_4 . δ -Skala in ppm.

B.IV.3 Durchführung der nucleophilen Substitution an c- und t-7H,Cl;

Identifikation der Produkte cis- und trans-3-Phenyl-tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan c- und t-7H,Ph

Als Base und Nucleophil wurde nicht wie bei den Experimenten von Römer BuLi verwendet, da das entstehende Gemisch aus c- und t-7H,Bu ebenso wie jenes der Chloride c- und t-7H,Cl durch GC nicht getrennt werden konnte, ohne sich zu zersetzen. Da andererseits die breiten Banden der Butylgruppe eine NMR-spektroskopische Gehaltsbestimmung unmöglich machte, wurden alle Experimente mit Phenyllithium durchgeführt.

Hierzu setzte man in einem standardisierten Verfahren diverse 7H,Cl-Mischungen mit sechs Äquiv. Phenyllithium bei -50°C um. Nachdem Raumtemperatur erreicht war, arbeitete man wäßrig auf.

Auch die Phenyl-Derivate c und t-7H,Ph ließen sich weder destillativ noch gaschromatografisch trennen. Wie schon bei den Chlorverbindungen wurde deshalb die Zuordnung der Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum durch Gemischspektren mit deutlich unterschiedlichen c/t-Verhältnissen ermöglicht. Das verwendete Phenyllithium enthielt Biphenyl. Eine Elementaranalyse der Phenyl-Produkte war wegen zu ähnlicher Siedepunkte mit Biphenyl nicht durchführbar. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum wurde als Ersatz hierfür erhalten.

Für die Auswertung der Umsetzungen von PhLi mit den Chlorbicyclobutanen war die Bestimmung der c/t-Verhältnisse der Produkte von ausschlaggebender Bedeutung. Als besonders störend erwies sich hierbei die Überlappung der 2-H und 5-H-Resonanzen beider Isomere mit der Absorption von cis-4-H (Signalgruppe D in Abb.7). Nur das trans-4-H-Signal (Signal C in Abb.7) konnte frei von Störsignalen integriert werden. Lösungsmittelwechsel (CDCl₃, CCl₄, C₆D₆) bzw. Variationen der Meßfeldstärke (80, 90, 200 MHz) führten nicht zu einem isoliert integrierbaren Signal von cis-4-H. Allerdings kann man am Spektrum in Abb.7 (unten) erkennen, daß cis-4-H tatsächlich

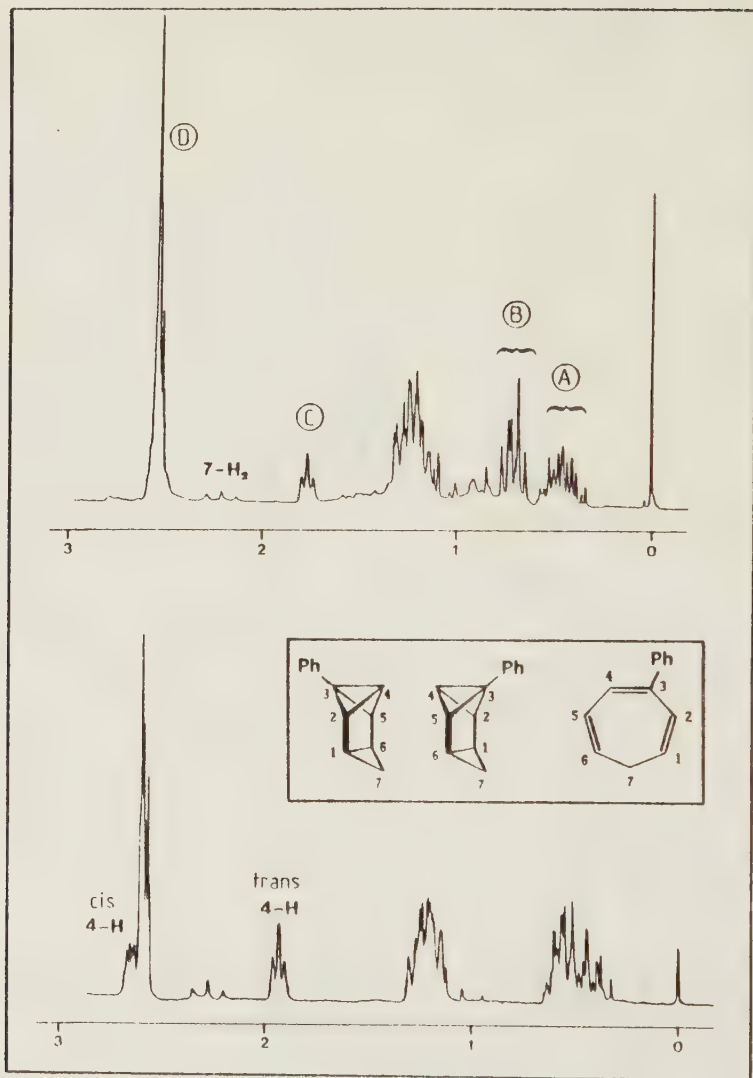


Abb. 1: 90 MHz ¹H-NMR-Spektren von cis- und trans-7H,Ph in Deuterobenzol (oben) und Deuteriochloroform (unten): δ-Skala in ppm. Die Signalgruppen A-D werden im Text erläutert. Die Triplettesresonanz bei δ = 2.26 ppm wird durch das Trien 34 verursacht.

unter D liegt.

Um die Anteile des cis-Isomers im Reaktionsgemisch zu erhalten, war man also auf Differenzbildung von Integral-Intensitäten angewiesen. Obwohl die Differenz zwischen der Signalgruppe A und C am einfachsten zu bestimmen war, wurde wegen der unterschiedlichen Breite der Signale und der damit verbundenen Integrations- Ungenauigkeiten die Kombination C mit D bevorzugt. Die so erhaltenen Werte finden sich in Tab.3 am Schluß dieses Kapitels. Auf Grund der zusätzlichen Ungenauigkeiten durch Differenzbildung von Integralen liegt die Fehlergrenze bei $\pm 15\%$.

Als Nebenprodukt entstand bei diesen Serienmessungen das literaturbekannte 3-Phenylcyclohepta-1,3,5-trien (34)⁵⁹⁾. Die Anteile erreichten ohne erkennbare Tendenz bis zu 10%. Bei



einigen, wenigen Versuchen war innerhalb der NMR-Erfassungsgrenze kein 34 zu entdecken. Gerade diese Versuche machen wahrscheinlich, daß in geringem Ausmaß katalysierte Isomerisierungsreaktionen an c und t-7H,Ph abgelaufen sind. Auf Grund des erarbeiteten Materials kann aber nicht mit voller Sicherheit ausgeschlossen werden, daß 7e,e in das 1,2,3-Trien 35 oder gleich in das Dien-in 36 umlagert. Die Reaktion von 36 mit Phenyllithium würde nach wäßriger Aufarbeitung direkt 34 ergeben. Das Phenyllithium-Addukt an 35 würde ebenfalls zu 34 führen, da das Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht⁶⁰⁾ hier auf der Seite des Cycloheptatriens 34 liegt.

In Abb.7 ist zwischen den Signalgruppen C und D das zum Triplett aufgespaltene Signal der Protonen an C-7 in 34 zu erkennen.

Tab. 3: Produktverhältnisse der Reaktion von Phenyllithium mit verschiedenen Gemischen der Chloride cis- und trans-7H,Cl bei -50°C .

<u>cis/trans-7H,Cl</u>	% Ausbeuten <u>cis- + trans-7H,Ph</u>	<u>cis/trans-7H,Ph</u>	Mittelwerte
0.22	90	1.07	0.97
0.22	45	0.82	
0.22	85	1.03	
0.66	83	1.14	0.98
0.66	63	0.89	
0.66	93	0.97	
0.66	87	0.97	
1.02	82	0.85	0.86
1.02	86	0.87	

B.IV.4 Diskussion des Mechanismus

Folgende wichtige Erkenntnisse lassen sich aus den Daten der Tab.3 ablesen:

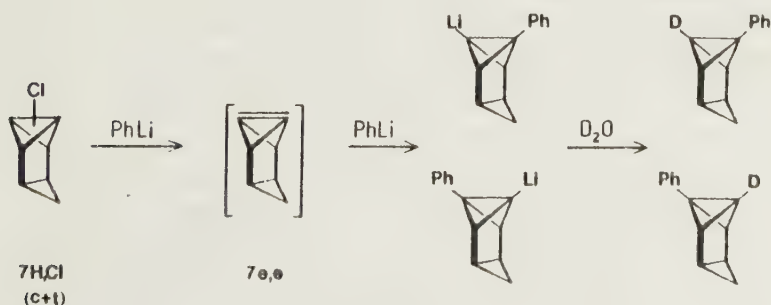
- Als Hauptprodukt erhält man mit einer durchschnittlichen Gesamtausbeute von 78% die Isomere c- und t-7H,Ph.
- Da die Substitutionsreaktionen unter Bedingungen Pseudo-erster-Ordnung durchgeführt wurden, läßt sich die Konkurrenzkonstante K direkt aus der Isomerenverteilung c- zu t-7H,Ph ermitteln. Sie beträgt $K(c/t) = 0.94 \pm 15\%$.
- Variation der Eduktgemische von 0.22 bis 1.02 beeinflußt die Produktverhältnisse nicht signifikant.
- Die Daten zum Verhältnis 0.22 zeigen, daß das Cine-Kriterium erfüllt ist. Mit $K = 0.94$ und einer mittleren Gesamtausbeute von 78% folgt, daß um das Doppelte mehr cis-Produkt entstanden ist als cis-Edukt eingesetzt wurde.

Die Punkte a) bis c) stellen notwendige, aber noch nicht

hinreichende Bedingung für das Auftreten einer gemeinsamen Zwischenstufe dar. Erst zusammen mit Punkt d) kommt man zu der wesentlichen Schlußfolgerung, daß mindestens 20% der Moleküle einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus über eine Zwischenstufe durchlaufen. Nur so wird das Auftreten von Cine-Produkten verständlich. Die Konstitution der Zwischenstufe als 7e,e zu postulieren, erscheint nach diesen Ergebnissen vernünftig.

Alternativ-Mechanismen lassen sich zwar nicht ausschließen, erscheinen aber wegen der Unabhängigkeit der Produktverhältnisse vom eingesetzten Eduktgemisch unwahrscheinlich. Die Frage ob tatsächlich 7e,e oder ein Komplex aus 7e,e und Lithiumchlorid die eigentliche Zwischenstufe darstellt, läßt sich nicht beantworten. Zwar legt die Konkurrenzkonstante der Phenyllithium-Additionen von 0.94 den Verdacht nahe, daß 7e,e mit beinahe gleich reaktiven Brückenköpfen frei auftritt; denkbar wäre aber auch, daß die unsymmetrisch komplexierte CC-Doppelbindung von 7e,e zu Brückenköpfen unterschiedlicher Elektrophilie führt, daß dieser Effekt aber durch sterische und elektronische Einflüsse des Dreiringes C-1,C-2,C-7 gerade kompensiert wird. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß für das Brückenkopf-Olefin 2e,e eine Komplexierung mit Ionen ausgeschlossen werden konnte²⁰⁾.

Schema 6:

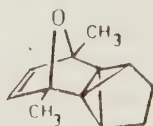
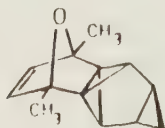


Weiterhin ließ sich der Eliminierungs-Additions-Mechanismus bei der Umsetzung der Chloride mit PhLi durch Aufarbeitung des Reaktionsansatzes mit Deuteriumoxid stützen. Hierbei erhielt man 3-Phenyl-[4-D]-tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan, ein Produkt also, das die Beteiligung des zweiten Brückenkopf-Atoms beim Substitutionsprozeß unterstreicht. In Schema 6 ist der diskutierte Mechanismus zusammenfassend dargestellt.

B.IV.5 Diels-Alder-Addukt an 7e,e

Die Reaktionen von 7H,Cl mit Phenyllithium lassen keinen vernünftigen Zweifel an der Existenz der Spezies 7e,e zu. Dann sollte das Brückenkopf-Olefin aber auch Cycloadditionen eingehen. Setzte man ein Gemisch aus c- und t-7H,Cl mit LTMP und 2,5-Dimethylfuran (37a) in THF bei -50°C um und ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen, so erhielt man das gegenüber elektrophilen Katalysatoren empfindliche Addukt 38. Die Ausbeute betrug 45-52%. Das Addukt konnte wegen seiner großen Neigung zur Isomerisierung nicht isoliert werden. Die Struktursicherung erfolgte aber zweifelsfrei aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Rohansatzes. Als hilfreich erwiesen sich hierbei die schon bekannten Daten von 21³⁶⁾. Ein Hochauflösungs-Massenspektrum bestätigte das für 38 erwartete Molekulargewicht und die atomare Zusammensetzung.

Damit ist exemplarisch gezeigt, daß auch 7e,e [2+4]Cycloadditionen einzugehen vermag. Wegen der relativ schlechten Zugänglichkeit von 7H,Cl eröffnet sich aber hier keine präparativ ausbaufähige Route zu Propellanen.



C. Nicht-abfangbare Dehydro-Bicyclobutane
Präparation, Eingrenzung möglicher Reaktions-Mechanismen

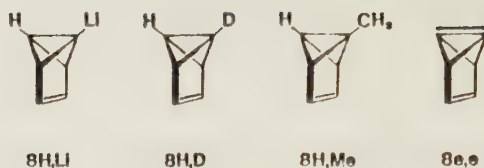
C.I Vorstufen

C.I.1 Neue 1-substituierte Benzvalene

1967 fanden Wilzbach, Ritscher und Kaplan als erste Zugang zum Benzolisomer Benzvalen (8H,H)⁶¹⁾. Bei der Bestrahlung von Benzol entstand es in synthetisch allerdings nicht nutzbarer Ausbeute von 0.01%. Durch die elegante Methode von Katz, Wang und Acton⁶²⁾ ist Benzvalen seit 1971 im 15-g-Maßstab erhältlich und damit ein relativ einfach zugängliches Bicyclo[1.1.0]butan-Derivat. Die zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten an der Zentralbindung, an der CC-Doppelbindung, an den deprotonierbaren Brückenköpfen und nicht zuletzt die Bedeutung dieses Kohlenwasserstoffes als Benzolisomer veranlaßten zahlreiche Arbeitsgruppen zur Weiterentwicklung der Benzvalen-Chemie. Eine neuere Übersicht hierüber findet sich in Lit.⁶³⁾.

Die bisher in der Arbeitsgruppe von Szeimies untersuchten Brückenkopf-Olefine 2e,e, 5e,e und 6e,e lagern, wenn überhaupt, erst oberhalb Raumtemperatur in die entsprechenden 1,2,3-Triene um. Da die Benzvalen-Benzol-Isomerisierung nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^{34,64)} eine "erlaubte" Reaktion darstellt, war es a priori nicht klar, in welchem Temperaturbereich sich die Umlagerung von 1,6-Dehydrobenzvalen (8e,e) zu 1,2-Dehydrobenzol rasch, d.h. ohne Möglichkeit, 8e,e selbst mit reaktiven Molekülen abzufangen, abläuft. Zur Klärung dieser Frage war die Synthese eines Benzvalen-Derivates nötig, das ein zur β -Eliminierung befähigtes Substitutionsmuster in 1,6-Position aufwies. Nach den Erfahrungen mit anderen Bicyclobutanen wurde 1-Chlorbenzvalen (8H,Cl) gewählt.

Zu Beginn dieser Arbeit waren erst zwei C-1-Derivate von 8H,H bekannt. Katz⁶⁵⁾ erhielt über nicht charakterisiertes 8H,Li durch Aufarbeitung mit Deuteriumoxid 8H,D und Burger, durch Umsatz mit Methyljodid 8H,Me⁶⁶⁾. Mit dieser Kenntnis



und der an 2H, H entwickelten, auf viele Bicyclobutane übertragbaren Chlorierungsmethode¹⁸⁾, erschien das Zielmolekül 1-Chlorbenzvalen (8H, Cl) in greifbarer Nähe.

Die Reaktionsenthalpie der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von Benzvalen in Benzol wurde zu 67.5 kcal/mol bestimmt^{64b)}. Damit wird verständlich, daß Benzvalen in reinem Zustand detonieren kann. Erste orientierende Versuche zeigten, daß auch bei der Deprotonierung von 8H, H mit BuLi in Ether öfters unvorhersehbare, heftige Zersetzung eintrat. Bei Umsätzen von 8H, Li mit Trimethylchlorsilan waren kaum Manipulationen mit dem Anion nötig. Da zudem die Explosivität des Produktes wegen der zahlreichen Schwingungs- und Rotations-Freiheitsgrade des Trimethylsilyl-Substituenten nicht so groß sein sollte wie die von 8H, H, wurde die Technik für den Umgang mit 8H, Li und den Folgeprodukten an 8H, Si entwickelt.

Setzte man eine etherische, methylenchlorid-freie Benzvalen-Lösung mit BuLi bei Raumtemperatur um und arbeitete nach einer Stunde mit Trimethylchlorsilan auf, erhielt man 8H, Si in einer ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Ausbeute von 50-55%⁶⁷⁾. Das gegenüber elektrophilen Katalysatoren sehr empfindliche Produkt ließ sich durch Umkondensieren im Hochvakuum isolieren und einige Tage bei -30°C halten. Die Struktursicherung erfolgte durch ^1H -, ^{13}C -NMR- und Hochauflösungs-Massenspektroskopie. Zusätzlich lieferte die 380°C -Blitzthermolyse Trimethylsilylbenzol, wie durch Vergleich mit authentischem Material belegt wurde.

Überführte man das in Ether teilweise lösliche 8H, Li unter Schutzvorkehrungen in einen Tropftrichter und tropfte es unter Eiskühlung zu einer Lösung von TsCl in Ether, isolierte man nach wäßrigem Aufarbeiten Chlorbenzol in 30-35-

proz. Ausbeute. Für dessen Bildung kamen zwei Ursachen in Frage. Entweder lagerte $8H, Li$ in Phenyllithium um, das von $TsCl$ chloriert wurde, oder gebildetes $8H, Cl$ isomerisierte thermisch oder katalysiert. Die erste Möglichkeit erschien unwahrscheinlich, da die Funktionalisierung zu $8H, Si$ in guten Ausbeuten gelungen war. Besondere thermische Labilität von chlorierten Bicyclobutanen im Vergleich mit ihren Wasserstoff-Analoga war bisher in der Gruppe von Szeimies nicht beobachtet worden⁶⁸. Auf Grund dieser Überlegungen und der beobachteten Empfindlichkeit von $8H, Si$ lag der Verdacht nahe, daß es sich um eine katalysierte Isomerisierung handelte.

Da die Funktionalisierung von Carbanionen zwangsläufig Teilchen mit elektrophilem Charakter erfordert, wurden andere Halogenierungsmittel getestet. Mit Phenylsulfonylchlorid erhielt man ebenso wie mit Tetrachlorkohlenstoff wieder Chlorbenzol in 20-30-proz. Ausbeute. Verwendete man p-Toluolsulfonylbromid ($TsBr$) konnte in 30-proz. Ausbeute nur Brombenzol isoliert werden. Schließlich erbrachte die Sulfonierung von $8H, Li$ mit p-Toluolsulfonylfluorid (TsF) p-Tolyl-phenylsulfon in einer Ausbeute von 60%.

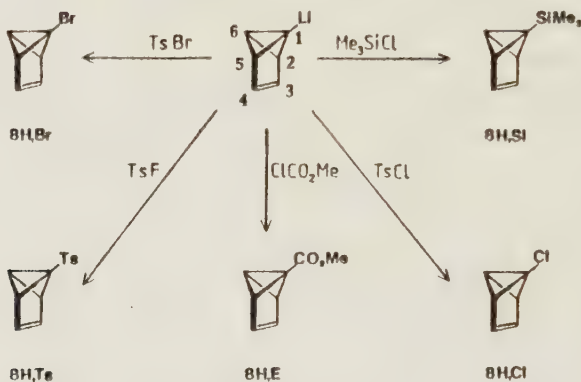
Nach diesen Mißerfolgen erschien die These der leichten, katalysierten Isomerisierung überprüfungsbedürftig. Nachdem sehr verschiedene Elektrophile zur Umlagerung der Benzvalen-Derivate geführt hatten, war die Katalyse entweder nicht zu unterbinden, oder sie war überhaupt nicht vorhanden. Als Folge davon galt es herauszufinden ob $8H, Cl$ nicht doch hochgradig thermolabil sein könnte.

Setzte man $8H, Li$ bei $-78^{\circ}C$ mit $TsCl$ um, beließ die Mischung drei Stunden bei $-35^{\circ}C$ und frittete den Kolbeninhalt unter Schutzgas bei $-78^{\circ}C$ von den unlöslichen Substanzen ab, so konnte man durch Tieftemperatur (TT)- 1H -NMR-Spektroskopie tatsächlich Resonanzen erkennen, wie man sie für ein acceptorsubstituiertes Benzvalen erwarten würde. Nach etwa zwei Minuten bei Raumtemperatur traten hingegen nur noch Chlorbenzol-Signale auf.

Diese Entdeckung legte die Vermutung nahe, daß auch der Bromierungs- und Sulfonierungsversuch an der Thermolabilität

der Produkte gescheitert war. Führt man diese Funktioalierungen mit der oben beschriebenen Methode durch, ließen sich tatsächlich etherische Lösungen von 1-Brombenzvalen (8H,Br) und 1-Benzvalyl-4-tolyl-sulfon (8H,Ts) herstellen.

Schema 7:



Bei der Umsetzung von 8H,Li mit Chlorameisensäure-methylester war keine TT-Technik nötig, da der entstehende Ester 8H,E bei Raumtemperatur erst innerhalb von Stunden in Benzoesäuremethylester umlagerte. Schema 7 faßt alle durchgeführten Derivatisierungen von 8H,Li zusammen.

Tab. 4: ^1H -NMR-Verschiebungen der Gerüstprotonen neuer Benzvalen-Derivate in ppm (δ -Skala).

Derivate	2-H,5-H	6-H	3-H,4-H	Solvens
<u>8H,H</u>	1.93	3.68	5.81	Ether
<u>8H,Si</u>	1.84	3.80	5.86	CCl_3
<u>8H,Cl</u>	2.57	4.40	6.00	Ether
<u>8H,Br</u>	2.50	4.31	5.99	"
<u>8H,E</u>	2.75	4.07	5.94	" / CCl_4
<u>8H,Ts</u>	2.93	4.55	5.97	"

Die Strukturzuordnung aller neuen Benzvalen-Derivate gründet sich in erster Linie auf ihre ^1H -NMR-Spektren und ihre Umlagerungsprodukte. In den Spektren ist das 6-H-Signal besonders charakteristisch, da sich dessen Intensität unter Beibehaltung der Kopplung mit 2-H und 5-H halbiert. In Tab.4 sind die ^1H -NMR-Daten wiedergegeben. Wichtig zur Konstitutionssicherung war neben diesen spektroskopischen Daten auch die quantitative Umlagerung in das entsprechende Benzol-Derivat, das mit authentischem Material verglichen wurde. Vom Chlorderivat 8H,Cl, als dem in der Folge wichtigsten, wurde ein TT- ^{13}C -NMR-Spektrum angefertigt, das die Struktur bestätigte. Das in Abb.8 wiedergegebene, etherfreie ^1H -NMR-Spektrum von 8H,Cl erhielt man durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff in die etherische Lösung, Abziehen des Ethers im Hochvakuum aus einer auf -30°C gekühlten Vorlage und Umkondensieren des CCl_4 -8H,Cl-Gemisches bei etwa 0°C .

Außer bei der Herstellung von 8H,Si beobachtete man manchmal an gebrauchten Glasgeräten von scharfem Knall begleitete Verpuffungen. Da hierfür vermutlich die Umlagerung von Substanzresten verantwortlich war, wurde auf die Isolation der neuen Benzvalene verzichtet.

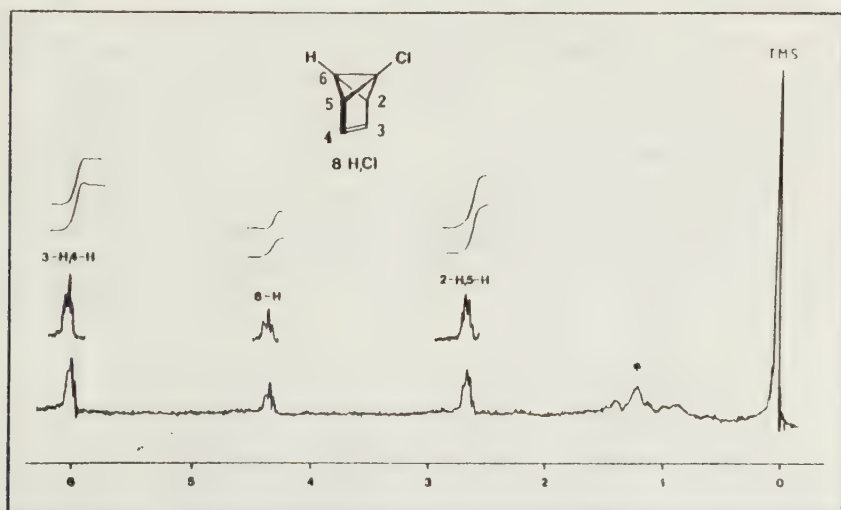
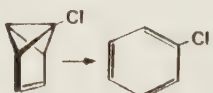
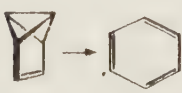


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von 8H,Cl in CCl_4 bei -30°C ; δ -Skala in ppm. (*) Verunreinigung durch niedrige Alkane.

Nachdem nun Chlorbenzvalen zur Verfügung stand, konnte man mit folgenden Experimenten die anfänglich vermutete katalysierte Isomerisierung von $8H,Cl$ zu Chlorbenzol unwahrscheinlich machen. In einer etherischen Lösung von $8H,H$ und $8H,Cl$ lagerte bei unveränderter $8H,H$ -Konzentration $8H,Cl$ quantitativ in Chlorbenzol um. Bei einer elektrophilen Katalyse werden aber nach allgemeiner Erfahrung acceptorsubstituierte Moleküle weniger schnell angegriffen. Zudem beeinflusste die Zugabe von Basen, wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, die Geschwindigkeit der Umlagerung nicht.

Kurz nachdem unsere Untersuchungen veröffentlicht waren⁶⁹⁾, erfuhren wir von unabhängigen, erfolgreichen Bemühungen von Goldstein⁷⁰⁾, substituierte Benzvalene herzustellen. Sein Hauptinteresse lag in der kinetischen Verfolgung der Umlagerung dieser Benzvalene mit Hilfe der UV-Spektroskopie. Teile der Ergebnisse sind in Tab.5 wiedergegeben.

Tab. 5: Arrhenius Aktivierungsenergien der thermischen Isomerisierungen von $8H,Cl$ und $8H,H$. In den angegebenen Temperaturbereichen verlaufen die Reaktionen nach einer Kinetik 1.Ordnung.

Isomerisierungen	Temp.ber. [°C]	E_A [kcal/mol]	Lit.
	- 25,4 - + 3,4	20,1	70
	+ 40,0 - + 67,0	26,7	64b

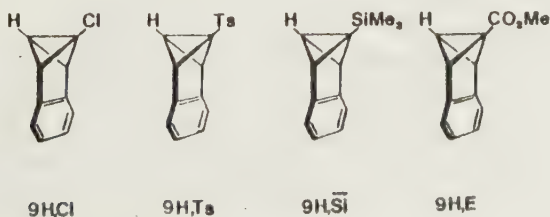
Der Vergleich der Daten von unsubstituiertem Benzvalen mit denen von Chlorbenzvalen bestätigt sehr überzeugend die eigenen Beobachtungen bezüglich der Thermolabilität von 1-substituierten Derivaten.

C.I.2 Substituierte Naphthvalene

In der Phase der Arbeit, in der nicht sicher war, ob die Chlorbenzvalen-Synthese mit anschließender Eliminierungs-Reaktion experimentell befriedigend durchführbar sein würde, zog man als zweites Modell das strukturell ähnliche Naphthvalen heran. Die Vermutung lag nahe, daß sich hier Erkenntnisse entwickeln könnten, die für das Verständnis der Eigenschaften von 8H,Cl förderlich wären.

9H,H wurde in Analogie zu 8H,H hergestellt⁶²⁾. Die Synthese war zwar einfacher durchzuführen, hatte aber den großen Nachteil, daß Naphthvalen nur als Nebenprodukt anfiel. Dadurch ergaben sich bei der Reinisolierung von 9H,H Trennprobleme vom Hauptprodukt Naphthalin und nicht vollständig umgesetztem Edukt Inden. Die Trennmethode war aufwendig und beschränkte wegen der Selbstentzündlichkeit dabei durchlaufener Zwischenprodukte die herstellbare Menge an 9H,H auf etwa 3 - 4 g.

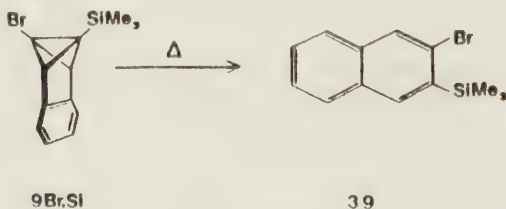
Die Herstellung von 1-Chlornaphthvalen (9H,Cl) erfolgte nach dem üblichen Verfahren. So lieferte der Umsatz von 9H,H mit einem Äquiv. BuLi quantitativ 9H,Li. Die anschließende Zugabe von 9H,Li zu TsCl erbrachte 9H,Cl in 60-proz. Ausbeute. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität von 9H,Cl, die wegen der Ähnlichkeit mit 8H,Cl nicht vorauszusehen war. Als Nebenprodukt der Synthese von 9H,Cl entstand das Sulfon 9H,Ts zu 30-40 %. Bei dieser Funktionalisierung wurde immer auch 9H,H reisoliert, vermutlich verursacht durch eine schnelle Umprotonierungsreaktion von 9H,Ts zu 9H,Li unter Bildung von 9Li,Ts und 9H,H. Den Ausbeuteangaben liegt das verbrauchte Naphthvalen zugrunde.



Die Konstitution von 9H,Cl wurde durch ^1H -, ^{13}C -NMR- und Hochauflösungs-Massenspektrum belegt. 9H,Ts, das sich auch aus 9H,Li und TsF herstellen ließ, konnte ebenfalls durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie sein Massenspektrum strukturell gesichert werden.

Die Palette der monosubstituierten Naphthvalene wurde noch um 9H, $\overline{\text{Si}}$ und 9H,E erweitert. 9H, $\overline{\text{Si}}$ erhielt man in 90-100-proz. Ausbeute durch Silylierung von 9H,Li mit Trimethylchlorsilan. Der Umsatz von 9H,Li mit Chlorameisensäure-methylester ergab in 20-proz. Ausbeute erwartungsgemäß den Ester 9H,E. Die ^1H -, ^{13}C -NMR- und Massenspektren sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Konstitutionen. Die Elementaranalyse von 9H,E entspricht den Anforderungen. Die Kenntnis der spektralen Parameter dieser beiden Verbindungen stellte die Grundlage für doppelte Funktionalisierungen an C-1 und C-6 mit den gleichen Elektrophilen dar. Dieser Typ der "Einschritt-Bisfunktionalisierung", der über 9Li,Li verlief, wird in Kap.D.III.4 besprochen.

Auf "klassischem" Zweistufen-Weg wurde 9Br, $\overline{\text{Si}}$ hergestellt. Die erste Stufe führte zum schon bekannten 9H, $\overline{\text{Si}}$. Erneuter Umsatz mit BuLi, gefolgt von Aufarbeitung mit TsBr, lieferte in 60-proz. Ausbeute das gewünschte Produkt. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten zusammen mit Elementaranalyse und Massenspektrum lassen keinen Zweifel an der Struktur aufkommen.



Das Isomerisierungs-Produkt 39 ließ sich aus 9Br, $\overline{\text{Si}}$ durch Blitzthermolyse bei 420°C quantitativ gewinnen. Das Hochauflösungs-Massenspektrum und die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren stimmen mit 39 überein. Die im nächsten Kapitel beschriebenen Umsetzungen von 39 mit CsF und 1,3-Dienen unter Bildung von

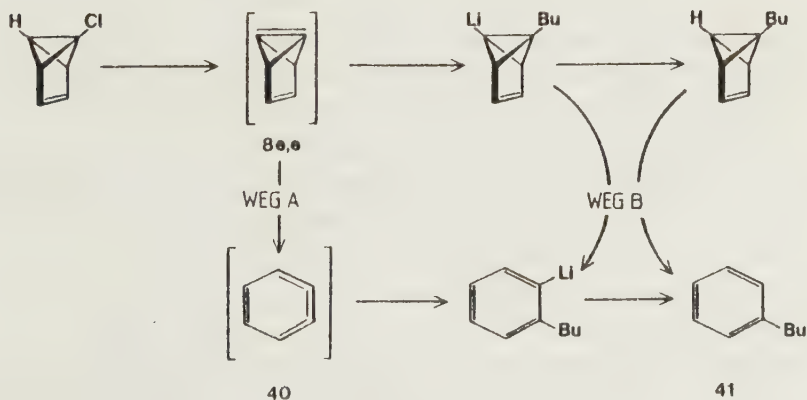
Diels-Alder-Addukten an das intermediäre Dehydronaphthalin räumen letzte Unsicherheiten aus.

C.II 1-Chlorbenzvalen und 1-Chlornaphthvalen in basischem Milieu

Zur Erzeugung von 1,6-Dehydrobenzvalen (8e,e) aus 8H,Cl kam nur die Chlorwasserstoff-Eliminierung bei tiefer Temperatur nach Methode I in Frage. Für die möglichen Abfangprodukte von 8e,e war nach den bisherigen Erfahrungen mit geringer thermischer Stabilität zu rechnen. Weiterhin sollte die Umlagerung von 8e,e in 1,2-Dehydrobenzol (40) als Orbitalsymmetriee-erlaubter Prozeß unter milden Bedingungen ablaufen. Damit waren aber nur bei tiefen Temperaturen Chancen vorhanden, 8e,e abzufangen. Es sei daran erinnert, daß die entsprechende "verbotene" Umlagerung von 2e,e schon bei Raumtemperatur ein deutliches Gewicht besitzt.

Als Base und Nucleophil wurde BuLi verwendet, das sich etwa gegenüber Benz-in als rascher Abfänger erwiesen hat⁷²⁾. Somit waren die in Schema 8 angegebenen Reaktionen zu erwarten.

Schema 8:

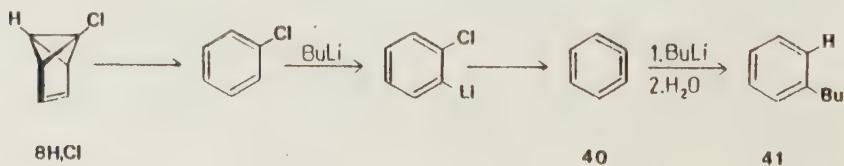


Um die Stabilitäten der möglichen Produkte 8Li,Bu und 8H,Bu abschätzen zu können, wurden zuerst die elektronisch ähnlich substituierten Methylderivate 8Li,Me und 8H,Me hergestellt. 8Li,Me erhielt man aus dem schon bekannten 8H,Me⁶⁶⁾ durch Umsatz mit BuLi. Wie sich durch Aufarbeitung mit Deuteriumoxid zeigen ließ, ist das in Ether nur teilweise lösliche 8Li,Me bei Raumtemperatur mindestens eine Stunde haltbar. In einem Vorgriff sei erwähnt, daß gelöstes 8H,Li bezüglich der Isomerisierung zu Phenyllithium bei 20°C eine Halbwertszeit von etwa 10 Stunden besitzt. Die Stabilität von 8H,Me ist bei Raumtemperatur zwar geringer als die von 8H,H, die Halbwertszeit liegt nach ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen aber immer noch über sieben Stunden⁶⁶⁾. Außerdem wurden die chemischen Verschiebungen der Protonen von 8H,Me und 8H,Li in Ether bestimmt.

Mit dem Wissen über die thermische Stabilität des Produktes 8Li,Bu und seine zu erwartenden chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum konnte diese Spezies nicht mehr übersehen werden. Setzte man nun in Ether gelöstes 8H,Cl im NMR-Rohr bei -60°C mit BuLi um, so wurde außer dem schlagartigen Verschwinden der Signale von 8H,Cl keinerlei Hinweis auf ein Teilchen der Konstitution 8Li,Bu gefunden.

Die Produktanalyse erfolgte an einem größeren Ansatz, der bei noch tieferen Temperaturen durchgeführt wurde. Zu diesem Zweck tropfte man eine auf -78°C vorgekühlte Chlorbenzvalenlösung in Ether zu einer auf -120°C gekühlten Lösung von 10 Äquiv. BuLi in Ether. Diese Mischung wurde 15 Minuten bei -105°C gerührt und bei dieser Temperatur mit Methanol versetzt. Als einziges Produkt konnte man nach der Aufarbeitung Butylbenzol (41) in einer gaschromatografisch bestimmten Ausbeute von 45% isolieren.

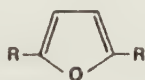
Schema 9:



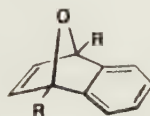
Um sicher zu sein, daß 8H,Cl nicht wider Erwarten durch Katalyse unbekannter Art in Chlorbenzol umgelagert und dann Butylbenzol nach der in Schema 9 gezeigten Sequenz entstanden war, wurde Chlorbenzol unter identischen Reaktionsbedingungen mit BuLi umgesetzt. Nach Aufarbeitung konnte kein Hinweis auf 4l gefunden werden. Man isolierte ausschließlich Chlorbenzol.

Wenn auch die thermische Stabilität des Butylbenzvalsens unter den verwendeten Reaktionsbedingungen außer Zweifel steht, könnte die Bildung des Butylbenzols doch über einen katalysierten Prozeß aus 8Li,Bu abgelaufen sein. Es galt also festzustellen, daß sich das Entstehen von 4l über den Weg A (Schema 8) und nicht über Route B vollzog.

Setzte man 8H,Cl bei -60°C mit LDA und jeweils 20 Äquiv. Furan (37b) und 2,5-Dimethylfuran (37a) um, so isolierte man die literaturbekannten^{72,73} Dehydrobenzol-Addukte 42a und b in einer Gesamtausbeute von 17% (Tab. im Exp.Teil).



37



42

a: R = Me

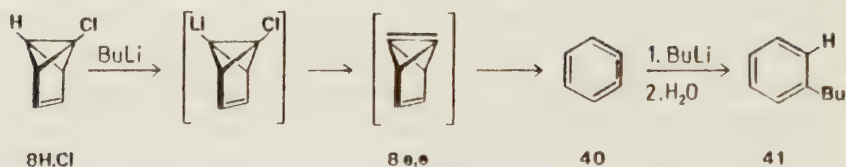
b: R = H

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Konkurrenzkonstante (42a/42b) betrug 2.1 : 1. Unter weitgehend vergleichbaren Bedingungen wurde aus 1-Brom-2-chlorbenzol mit BuLi Dehydrobenzol erzeugt⁷²). In Gegenwart der gleichen Furane 37a und b konnte mit 2.1 der Wert der Konkurrenzkonstanten für die Diels-Alder-Addition von Benz-in an die beiden Furane reproduziert werden (Tab. im Exp.Teil).

Damit war das Auftreten von 40 beim Umsatz von 8H,Cl mit LDA eindeutig nachgewiesen. Überträgt man die Gültigkeit dieser Beobachtung auch auf die Reaktion von 8H,Cl mit BuLi, so fällt die Entscheidung zwischen den beiden Wegen zu Gunsten von Weg A. Im folgenden Schema 10 ist der einfachste Mechanismus, der mit den geschilderten Ergebnissen in Einklang ist,

noch einmal dargestellt.

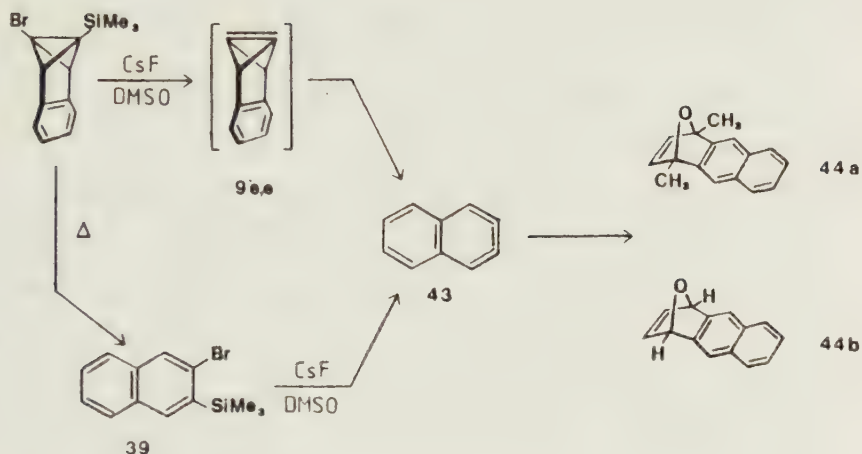
Schema 10:



Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß über die Existenz von 8e,e keine sichere Aussage gemacht werden kann. Da sowohl die Lithium- als auch die Chlorsubstitution die Stabilität des Benzvalen-Gerüsts deutlich bzw. drastisch vermindern, kann die Lithiumchlorid-Eliminierung außer von 8Li,Cl auch aus o-Chlorphenyllithium erfolgt sein. In diesem Falle wäre der Halogenidabspaltung zum Benz- in die durch beide Substituenten erleichterte Isomerisierung von 8Li,Cl zu o-Chlorphenyllithium vorangegangen. Eine synchrone LiCl-Eliminierungs- und Umlagerungsreaktion von 8Li,Cl zu 40 wäre ebenfalls denkbar.

Die analogen Reaktionen mit 1-Chlornaphthvalen (9H,Cl) wurden als nächstes untersucht. Setzte man eine etherische Lösung von BuLi bei -90°C mit 9H,Cl um und arbeitete bei dieser Temperatur wässrig auf, so erhielt man in ca. 60-proz. Ausbeute 2-n-Butylnaphthalin. Um auch hier zu zeigen, daß 2,3-Dehydronaphthalin (43) als Zwischenstufe auftritt, wurden sowohl 9Br,Si als auch 39 mit CsF in DMSO umgesetzt. Wählte man als Abfänger in beiden Fällen wieder 37a und b, ließen sich die in Schema 11 gezeigten Addukte 44a und b in Gesamtausbeuten von 27% bzw. 32% isolieren, wobei die Konkurrenzkonstante $K(44a/44b)$ 2.0 betrug. Das Addukt 44b ist literaturbekannt⁷⁴; 44a wurde durch sein ^1H -, ^{13}C -NMR- und Massenspektrum sowie die Elementaranalyse charakterisiert.

Schema 11:



In diesem System ist die Umlagerung von 9Li,Cl zum 3-Chlor-naphth-2-ylolithium (45) weniger wahrscheinlich. Die mit der LiCl-Abspaltung synchrone Umlagerung bleibt aber auch hier eine mechanistische Alternative zum 2-Naphth-in 43. Der concertierten Spaltung von vier Bindungen, die bei der direkten Umwandlung von 9Li,Cl in 45 zu fordern wäre, stehen jüngst publizierte Ideen von Dewar entgegen⁷⁵⁾. Dewar weist daraufhin, daß die konzertierten Reaktionen in der Regel eine höhere Aktivierungsenergie benötigen als hintereinander-geschaltete Teilreaktionen, die unter Ausbildung einer Zwischenstufe - in unserem Fall 9e,e bzw. 43 - ablaufen.

Ruft man sich die ursprüngliche Zielsetzung in Erinnerung, so sollten diese Versuche die Frage klären helfen, ob 8e,e bzw. das konstitutions-ähnliche 9e,e tatsächlich schneller in die entsprechenden 1,2,3-Triene 40 bzw. 43 umlagern als vergleichbare Brückenkopf-Olefine, wie z.B. 2e,e. Diese Frage läßt sich jetzt klar beantworten. Selbst bei -100°C lassen sich weder für die Existenz von 8e,e noch 9e,e Indizien finden. Also lagern 8e,e und 9e,e bzw. eventuelle, strukturähnliche LiCl-

Komplexe selbst bei -100°C mit deutlich größerer Geschwindigkeit um als sich das Nucleophil BuLi addieren kann. Eine vergleichende Zusammenstellung findet sich im nächsten Kapitel.

C.III Abschließender Vergleich der Umlagerungstendenz der Dehydro-Bicyclobutane

Da aus den jeweiligen Verhältnissen der Abfangprodukte der verschiedenen Brückenkopf-Olefine 2e,e und 5e,e - 9e,e weder auf die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung noch auf die der Abfangreaktion geschlossen werden kann, ist eine auf diesen Daten beruhende Diskussion über relative RG-Konstanten der Umlagerung der Bicyclobutene in die entsprechenden 1,2,3-Triene unmöglich. Möglich ist aber auf einige Effekte aufmerksam zu machen, die für diese Reaktionen zu berücksichtigen sind.

Christl hat die Aktivierungsparameter der thermischen Isomerisierungen der in Tab. 6 aufgeführten Bicyclobutane gemessen⁷⁶⁾. Aus den angegebenen Aktivierungsenergien läßt sich die relative thermische Stabilität abschätzen. 6H,H und 8H,H stellen in der Modellreihe die Grenzen des Spektrums thermischer Stabilität dar. Geht man von

Tab. 6: Temperaturbereiche, in denen die thermischen Isomerisierungen verschiedener Bicyclobutane gemessen wurden, sowie die Aktivierungsenergien dieser Isomerisierungen. Die Werte für 8H,H stammen aus Lit.^{64b)}.

Bicyclobutane					
	6H,H	2H,H	7H,H	11H,H	8H,H
Temp. ber. [°C]	230- 250	190- 210	180- 210	120- 145	50- 70
E_a $\left\{ \begin{array}{l} \text{kcal} \\ \text{mol} \end{array} \right\}$	41.7	38.8	38.5	32.4	26.7

den Bicyclo[1.1.0]butanen zu den Dehydro-Bicyclo[1.1.0]-butanen über, ergeben sich interessante Analogien. Auch 6e,e bzw. 8e,e sind hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität die Grenzmodelle unserer Serie. 6e,e lagert, wenn überhaupt, erst oberhalb von 100°C teilweise um, 8e,e hingegen schon unter -100°C, und zwar vollständig. 2e,e und 11e,e liegen in der Mitte. Deutliche Isomerisierungsanteile treten hier bei etwa 25°C ²²⁾ bzw. -50°C ⁷⁷⁾ auf. Die erste Schlußfolgerung hieraus ist, daß die Einführung einer Doppelbindung zwischen den Brückenköpfen das CC-Skelett aller Bicyclobutane destabilisiert. Korreliert man die Temperatur des ersten, deutlichen Auftretens von Isomerisierungs-Produkten mit den Temperaturen der Tab.6, ergibt sich die zweite Folgerung: Die Isomerisierungen der Brückenkopf-Olefine verlaufen schon bei 150 - 200° niedrigerer Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit. Diese bemerkenswerte Absenkung der Isomerisierungstemperatur beim Übergang von der "gesättigten" zur "ungesättigten" Serie hat sicherlich seine Ursache in der stärker negativen Reaktionsenthalpie der "ungesättigten" Reihe.

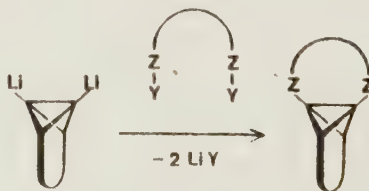
Die Sonderstellung der Isomerisierungen von 1,6-Dehydrobenzvalen zum Benz-in und 1,6-Dehydronaphthvalen zum 2-Naphth-in als Orbitalsymmetrie-erlaubte Reaktionen bleibt davon aber unberührt.

D. NMR-spektroskopische Untersuchungen an Mono- und Dilithiobicyclobutanen in Lösung

Bei den bisherigen Untersuchungen waren die Monolithio-Derivate diverser Bicyclobutane nur Zwischenprodukte zur Einführung von Substituenten an die Brückenkopf-Positionen. Im Laufe der zahlreichen Funktionalisierungs-Reaktionen fiel die deutlich unterschiedliche Deprotonierungsgeschwindigkeit der Grundkörper 2H,H, 5H,H - 9H,H und 11H,H auf. Diese Beobachtung führte dazu, die relativen kinetischen Aciditäten festzustellen und diese, wenn möglich, über strukturelle Parameter zu rationalisieren. Als einzig gangbare Methode zur Bestimmung der kinetischen Aciditäten wurde die NMR-spektroskopische Verfolgung der Brückenkopf-Metallierung des entsprechenden Modells gewählt. Die Kenntnis der chemischen Verschiebungen 1-ständig lithierter Bicyclobutane war hierfür eine Grundvoraussetzung.

Ein weiterer Gesichtspunkt weckte das Interesse sich mit lithiierten Bicyclobutanen als selbständiger Spezies zu befassen. Im Laufe dieser Arbeit war die leichte Deprotonierbarkeit beider Brückenkopf-Positionen an 5H,H und 9H,H festgestellt worden. Da sich die resultierenden Dilithiobicyclobutane formal als Derivate des bisher unbekannten 1,2-Dilithioethans auffassen lassen, sollte ihre Existenz nicht nur indirekt durch Funktionalisierungs-Reaktionen, sondern auch direkt durch Bestimmung ihrer NMR-Parameter nachgewiesen werden.

Schema 12:



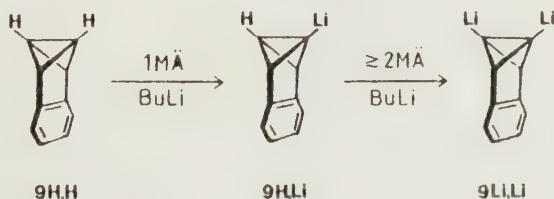
Weiterhin sollte durch Umsatz dieser Doppelnucleophile mit Doppel­elektrophilen eine Strategie zu Propellanen verwirklicht werden, die nicht auf das Brückenkopf-Olefin angewiesen war (Schema 12). Alle Versuche hierzu führten aber über intermolekulare Verknüpfungen nur zur Bildung von Polymeren. Folgerichtig wurde angestrebt, den Aggregationsgrad der Dilithiobicyclobutane in Lösung zu ermitteln und ihn womöglich so zu beeinflussen, daß ein intramolekularer Ringschluß mehr Chancen hätte.

D.I Direkter NMR-spektroskopischer Nachweis von Mono- und Dilithiobicyclobutanen

D.I.1 Herstellung und Eigenschaften; Nachweis durch Funktionalisierung

Die Herstellung der monolithiierten Bicyclobutane wurde, wie in Schema 13 am Beispiel von 9H,H dargestellt, durchgeführt. Hierzu setzte man den jeweiligen Grundkörper mit einem Äquiv. BuLi in Ether bei Raumtemperatur um (Diskussion der Metallierungszeiten siehe Kap.D.II). Die entstandenen Monoanionen waren in Ether schwerlöslich. Nur 5H,Li und 9H,Li mußten durch Zugabe von Hexan ausgefällt werden. Die "Anionen" ließen sich abfritten und mit Hexan waschen. Anschliessende Hochvaku-

Schema 13:



um-Trocknung führte zu meist farblosen, pyrophoren Pulvern. Die thermische Stabilität war außer bei 8H,Li hoch. So zersetzte sich 2H,Li und 9H,Li erst oberhalb von 200°C ohne zu

schmelzen. Wegen der Explosivität von 8H, Li wurde hier auf eine Isolierung verzichtet.

Arbeitete man mit Bicyclobutan-Mengen unter 100 mg, ließ sich das 1:1- Verhältnis zwischen Grundkörper und BuLi nicht genügend genau einstellen. Um eine Mischung von Monoanion und BuLi zu vermeiden, verwendete man das Bicyclobutan im Überschuß. Es konnte dann leicht durch Herauswaschen mit Hexan oder durch Abziehen im Hochvakuum entfernt werden.

Die zurückbleibenden Pulver der 1-Lithiobicyclobutane enthielten schwankende Gehalte an komplex-gebundenem Ether. Die durch ¹H-NMR-Integration festgestellten Verhältnisse von Monoanion zu Ether lagen typisch um 2:1. Dieser geringe Ether-Anteil könnte als Hinweis auf die hohe intermolekulare Vernetzung der Lithiobicyclobutane gewertet werden. 2H, Li ließ sich aus Ether umkristallisieren. Die farblosen Kristalle, deren Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung in Bearbeitung ist, enthielten erstaunlicherweise keinen Ether mehr (siehe Kap. D. III).

Der indirekte Nachweis der "Monoanionen" war schon durch die zahlreichen Funktionalisierungs-Reaktionen der vorangegangenen Kapitel gelungen sowie durch Aufarbeitung mit Deuteriumoxid. Alle Bicyclobutane ließen sich vollständig deprotonieren, wie aus der quantitativen Bildung der [1-D]Bicyclobutane hervorging. Auf den direkten Nachweis der "Anionen" durch ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wird weiter unten eingegangen.

Die Herstellung der dilithiierten Bicyclobutane wurde ganz analog (Schema 13) mit mindestens zwei Äquiv. BuLi durchgeführt. Die Metallierung verlief, wie am Beispiel von 9H, H und 11H, H gezeigt werden konnte, erwartungsgemäß in zwei Stufen. Erst nach vollständiger Bildung des "Monoanions" begann die Zweitmetallierung. Dieser Gesichtspunkt wird ebenso wie die deutlich verminderte Metallierungsgeschwindigkeit in Kap. D. II ausführlich behandelt.

Die deutliche Verlangsamung der Zweitmetallierung in Ether schränkte die präparative Nutzbarkeit der "Dianionen" stark ein. Für 2H, H z.B. hätte eine komplette Lithiierung einen Zeitraum von Wochen beansprucht. Die Halbwertszeit von BuLi in Ether beträgt aber nur etwa zwei Tage⁷⁸⁾. Damit entstand bei

vielen Bicyclobutanen ein kaum verwendbares Gemisch aus "Di-anion", "Monoanion", BuLi und Lösungsmittel-Spaltprodukten. Nur der Umsatz mit monoelektrophilen Teilchen, wie z.B. Trimethylchlorsilan, führte dann zu isolierbaren, konstitutions-sichernden Derivaten der Dianionen.

In Tab. 7 sind die untersuchten Bicyclobutane zusammengestellt. Sie ließen sich alle, zumindest teilweise, an beiden Brückenköpfen lithiieren. Der Metallierungsgrad wurde durch Aufarbeitung mit Deuteriumoxid bzw. Trimethylchlorsilan festgestellt. Dabei ist zu beachten, daß der angegebene Deuterierungsgrad nur als obere Grenze des Dianionisierungsgrades angesehen werden darf. Arbeitete man nämlich eine Lösung von 9H, Li und BuLi mit Deuteriumoxid auf, erhielt man neben 9H, D auch 30% 9D, D. Durch ^1H -NMR-Spektroskopie konnte aber sicher gestellt werden, daß zum Zeitpunkt der Zugabe von 9H, Li zum Deuteriumoxid kein 9Li, Li vorhanden war. Je nach Acidität der Bicyclobutane und Größe des BuLi-Überschusses muß also mit nachgeschalteten Deuterierungen gerechnet werden. Der wahre Metallierungsgrad wird zwischen den Deuterierungs- und Silylierungswerten liegen.

Tab. 7:

Dideuterierungs-(D,D) und Bissilylierungsgrad ($\overline{\text{Si}}, \overline{\text{Si}}$) verschiedener Bicyclobutane. Die Reaktionszeit mit etwa 2.5 Äquiv. BuLi in Ether ist unter T zusammengestellt.

Edukt	D,D [%]	$\overline{\text{Si}}, \overline{\text{Si}}$ [%]	T
	100	70	1h
	-	21	2h
	95	53	3d
	50	23	3d
	100	55	1d
	100	30	3d
	≈ 15	15	3d

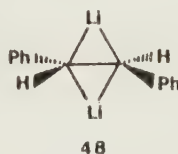
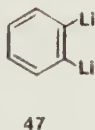
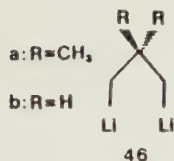
Bei den bisher beschriebenen Versuchen zur Erzeugung der Dilithiobicyclobutane standen folgende Fragen im Vordergrund: Welche Bicyclobutane lassen sich überhaupt dilithieren, und welche Dilithierungsgrade sind in Ether erreichbar. Da hierbei BuLi meist in leichtem Überschuß eingesetzt wurde, spielte das präzise Einhalten der Stöchiometrie von Base und Bicyclobutan keine entscheidende Rolle. War die Zielsetzung der Versuche dagegen die Reindarstellung der Dilithiobicyclobutane, mußten alle Verunreinigungen durch "Monoanionen", BuLi oder sonstige lithiumorganische Verbindungen vermieden werden. Die Realisierung dieser Anforderung war für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Dianionen und die angestrebten Propellan-Synthesen von entscheidender Bedeutung. Auf Grund des oben erwähnten Auftretens von Solvens-Spaltprodukten kamen für eine Reinisolierung von Dilithiobicyclobutanen von vornherein nur Grundkörper mit kurzen Metallierungszeiten in Frage, wie 5H,H, 8H,H und 9H,H.

Abgesehen von den Gefahren, die sich aus der gelegentlichen stürmischen Zersetzung von 8H,Li ergaben, konnte man 8Li,Li dennoch für weitere Reaktionen nicht verwenden. Ein Teil von 8H,Li isomerisierte nämlich unter den Reaktionsbedingungen der Metallierung des zweiten Brückenkopfes zu Phenyllithium. Am Ende lagen deshalb stets komplexe Gemische aus 8H,Li, 8Li,Li und PhLi vor. Von den beiden verbleibenden Grundkörpern 5H,H und 9H,H wurde zur Reindarstellung von Dilithiobicyclobutanen 9H,H gewählt. Nur bei diesem Modell ließ das ¹H-NMR-Spektrum eine Gehaltsbestimmung von 9Li,Li neben 9H,Li zu. Damit bot sich eine schnelle und einfache Kontrolle der tatsächlich realisierten Stöchiometrie an. Zudem ließ sich 9Li,Li leichter als 5Li,Li durch Ausfällen mit Hexan als amorphes Pulver gewinnen und eröffnete damit gute Aussichten für die Reinigung des Materials von nicht-metallorganischen Begleitsubstanzen.

Trockenes Erhitzen von wieder leicht Ether-haltigem 9Li,Li führte bei etwa 120°C zu explosionsartiger Zersetzung. Aus dem pulverigen, weinroten 9Li,Li konnten relativ einfach eingestellte Lösungen des "Dianions" erzeugt werden

Gemische aus BuLi und KO-t-Bu haben stärker basische Eigenschaften als die reinen Komponenten⁷⁹⁾. Die Doppelmetallierung von Bicyclobutanen mit dieser Mischung sollte deshalb rascher erfolgen als mit BuLi. Diese Vorhersage hat sich im Experiment bestätigt⁸⁰⁾. Für meine geplanten Untersuchungen ist diese Methode allerdings ungeeignet, weil die Strukturen lithiumorganischer Verbindungen durch Fremdkationen-Zusatz stark gestört oder in undurchsichtiger Weise verändert werden können.

Mit der Herstellung der soeben beschriebenen "Dianionen", repräsentiert durch den bestuntersuchten Vertreter 9Li, Li, gelang erstmals die Synthese eines 1,2-Dilithioalkans. 1953 konnte Rochow³⁾ 1,4- und 1,5-Dilithioalkane herstellen. Das niedrigste Homologe Dilithiomethan wurde zuverlässig zuerst von Ziegler⁴⁾ 1955 beschrieben. Einige Hinweise auf das intermediäre Auftreten der fehlenden Zwischenglieder fanden u.a. Peterson⁵⁾ 1967), Rautenstrauch⁶⁾ 1975 und Lagow⁷⁾ 1978. Besonders interessant in diesem Zusammenhang ist eine Arbeit von Bickelhaupt⁸⁾, dem die Herstellung von 1,3-Dilithiopro-



pan gelang. Darüber hinaus konnte er zeigen, daß vermutlich Lithiumhydrid-Abspaltung die Stabilität der niedrigen Homologen beschränkt. So fand er für 46b eine Halbwertszeit von nur einer Stunde bei 20°C; eine Blockade der β -Positionen in 46a verlängerte sie auf 70 Tage. Auch MO-Rechnungen stützen die besonders günstige Lithiumhydrid-Abspaltung bei niedrigen Dilithioalkanen^{81,82)}.

Lange bekannt sind hingegen vicinale, ungesättigte Dilithio-Verbindungen wie 47⁸³⁾ und 48⁸⁴⁾. Vor diesem Hintergrund wird klar, warum die Synthese von z.B. 9Li, Li gelingt. Die Lithiumhydrid-Eliminierung würde zu hochgespannten 1,2-Dehydro-Bicyclobutan-Derivaten des Typs 49 führen.

D.1.2 Aufnahme und Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der "Anionen"

Als Lösungsmittel für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen verwendete man im Temperaturbereich von -80°C bis $+70^\circ\text{C}$ in den meisten Fällen THF bzw. $[\text{D}_8]\text{THF}$. Bei einzelnen Problemstellungen wurde Dimethylether und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) benutzt. Da die in Kap.D.II beschriebenen kinetischen Untersuchungen in Diethylether durchgeführt werden mußten, wurden auch von zahlreichen "Anionen" die ^1H -NMR-Spektren in Ether gemessen. Änderungen in den chemischen Verschiebungen durch Lösungsmittelwechsel werden in Kap.D.I.4 diskutiert.

Die Temperaturabhängigkeit der δ -Werte war gering. So zeigte der $\delta(^1\text{H})$ -Wert des Aromatensignals von 9H,Li in Dimethylether von -30°C bis -123°C eine Schwankungsbreite von unter 0.1 ppm. Ähnliches wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum von 2H,Li in THF beobachtet. Eine Variation von $+34^\circ\text{C}$ bis -77°C veränderte die δ -Werte um weniger als 0.5 ppm. Diese Beispiele sind repräsentativ für die Summe der eigenen Messungen. Die chemischen Verschiebungen wurden auch durch Variation der Konzentration, die häufig zwischen 1 - 2 M lag, nur wenig beeinflusst.

Ausser bei 2H,Li, 5H,Li und 6H,Li bereitete die Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum keine Schwierigkeiten. Sukzessive Zugabe von Deuteriumoxid zu den NMR-Proben, die dadurch bedingten Intensitätsveränderungen und die sich ergebenden Kopplungsmuster gestatteten eine einwandfreie Klärung der Konstitutionen. Bei 5H,Li mußte der δ -Wert der Position 7 erst durch Einführung von Deuterium in diese Position geklärt werden. Hierzu nützte man die Sequenz 5H,H $\rightarrow$ 5Li,Li $\rightarrow$ 5D,D $\rightarrow$ 5D,Li. Der Vergleich der Spektren von 5D,Li mit 5H,Li ermöglichte eine eindeutige Identifikation der Position 7. Im Falle von 2H,Li und 6H,Li lagen alle Signale jeweils in einem Bereich von weniger als 0.7 ppm Breite. Auch die Verwendung von 90 MHz-FT-NMR-Geräten gestattete nur eine teilweise Zuordnung der δ -Werte.

Als nützlich für die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale stellte

sich die Tatsache heraus, daß nach Lithiierung der Brückenkopf-Position die Größe der Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-^1\text{H})$ abnahm, die Signale also an Breite verloren. Besonders deutlich zeigte sich dieser Effekt jeweils am Signal des zweiten Brückenkopfprotons. Die in den Grundkörpern sonst übliche Aufspaltung zum Triplett mit einer Kopplungskonstante von 2-3 Hz wurde nicht mehr aufgelöst. Es resultierten Singulets mit einer Halbhöhenbreite (Δ) zwischen 2 und 3 Hz.

Es sei betont, daß die Signale der Monoanionen Kopplungsfeinstruktur zeigten. So erschien das Signal des Aromaten in 9H,Li als AA'BB'-Spinsystem aufgespalten. Dies änderte sich einschneidend beim Übergang zu den ^1H -NMR-Spektren der "Dianionen". In deren Spektren erschienen die Banden breit und unstrukturiert. Eine Zuordnung aller Signale gelang nur für 9Li,Li und bedingt für 5Li,Li. So fand man, als extremstes Beispiel für die Resonanz von 2-H, 5-H in 9Li,Li, ein Signal bei $\delta = +0.59$ ppm mit $\Delta = 28$ Hz.

Als schwierig zu beherrschendes Problem stellte sich, bei der verwendeten Ansatzgröße von 50 - 100 mg Bicyclobutan, das Einhalten einer exakten Stöchiometrie heraus. Diese war aber gerade bei der Spektroskopie der "Dianionen" von großer Bedeutung. Häufig erschwerte ein geringer Unterschuß von BuLi die Zuordnung durch Überlagerung der Mono- und Dianionen-Signale. Zudem mußte mit der Bildung von Mischaggregaten zwischen "Mono-" und "Dianionen" gerechnet werden, die besonders dann, wenn zusätzlich dynamische Austauschprozesse ins Spiel kommen würden, keine eindeutig interpretierbaren Spektren mehr liefern sollten. Da sich auch BuLi an Mischaggregaten oder Assoziaten beteiligt, führte ein Überschuß der Base ebenfalls zu Problemen. Das unverbrauchte BuLi konnte nicht mehr ausgewaschen werden und überlagerte z.B. das 2-H, 5-H-Signal von 9Li,Li bei 0.59 ppm.

Die Differenzen aus den chemischen Verschiebungen der Bicyclobutane und denen der "Anionen" sind in Tab.8 (Kap.D.I.3) aufgelistet. In Abb.9 ist die sukzessive Zugabe von Deuteriumoxid zu einer Lösung von 11H,Li gezeigt. Abb.10 gibt schließ-

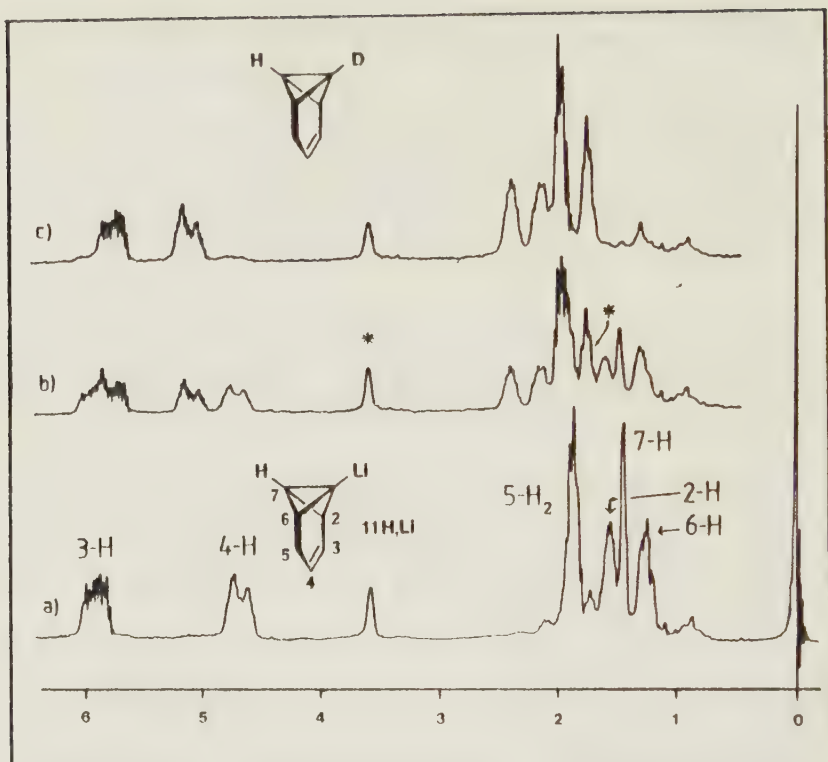


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von $11\text{H}, \text{Li}$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (a); sukzessive Zugabe von Deuteriumoxid (b und c); δ -Skala in ppm. $[\text{D}_7]\text{THF}$ ist mit (*) markiert.

lich die ^1H -NMR-Spektren von $9\text{H}, \text{Li}$ und $9\text{Li}, \text{Li}$ wieder.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Banden der "Monoanionen" gelang glatt. Alle Signale traten mit normalen Halbwertsbreiten von 1 bis 2 Hz auf. Nur das Signal des lithiierten Kohlenstoffs erschien auf Grund der noch nicht ganz aufgehobenen Kopplung mit dem Kernspin von ^7Li etwas breiter (bis 5 Hz bei Raumtemperatur). Diese Tatsache vereinfachte die Zuordnung. Die Protonen-teilgekoppelten Spektren ergaben die erwarteten Mul-

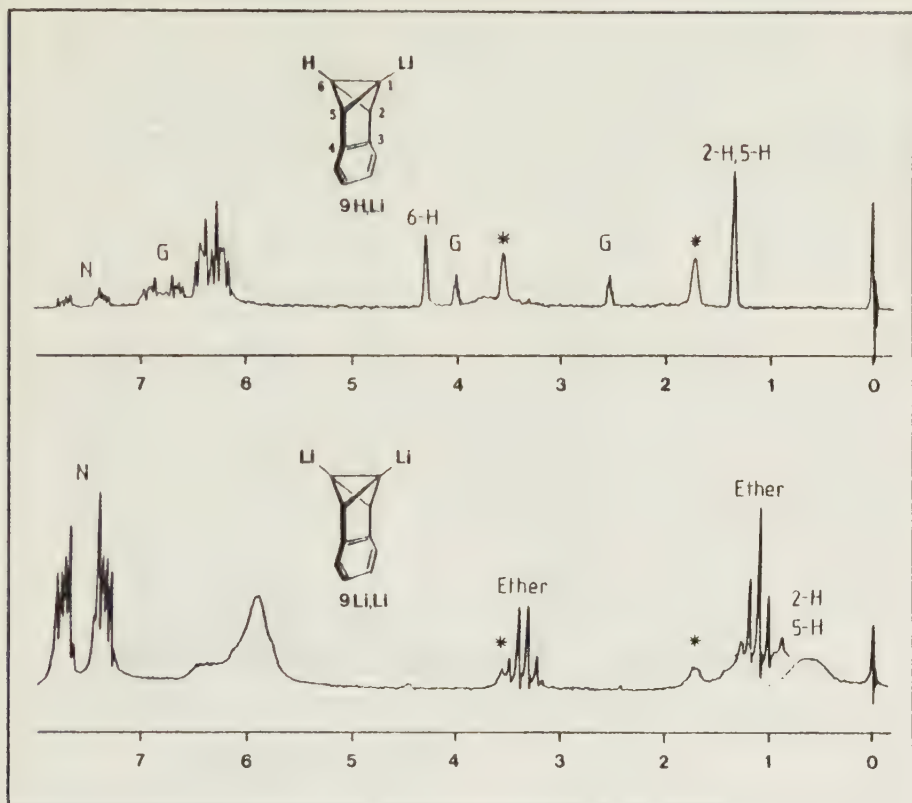


Abb. 10: ^1H -NMR-Spektren von $9\text{H},\text{Li}$ (oben) und $9\text{Li},\text{Li}$ (unten) in $[\text{D}_8]\text{THF}$; δ -Skala in ppm; (N) Naphthalin, (G) Grundkörper $9\text{H},\text{H}$, (*) $[\text{D}_7]\text{THF}$.

Das Spektrum von $9\text{Li},\text{Li}$ enthält etwas $9\text{D},\text{Li}$.

tiplizitäten der Signale.

Die Zuordnung der Signale der "Dianionen" in den ^{13}C -NMR-Spektren bereitete dagegen große Schwierigkeiten. Die geringere Löslichkeit der "Dianionen" im Vergleich zu der der Monoanionen, gepaart mit extremen Linienverbreiterungen, zwangen zur Akkumulation von 10000 - 20000 Pulsen (etwa 10 - 20 Stun-

den Meßdauer) pro Spektrum. Besonders breite Signale gaben die lithiierten Brückenköpfe; so lagen die Linienbreiten von C-1 und C-6 in $9\text{Li},\text{Li}$ um $\Delta = 200$ Hz! Die außerordentlich breiten Signale hoben sich bei kleinen Pulszahlen nicht mehr eindeutig von der Grundlinie ab. Nur bei $9\text{Li},\text{Li}$ gelang schließ-

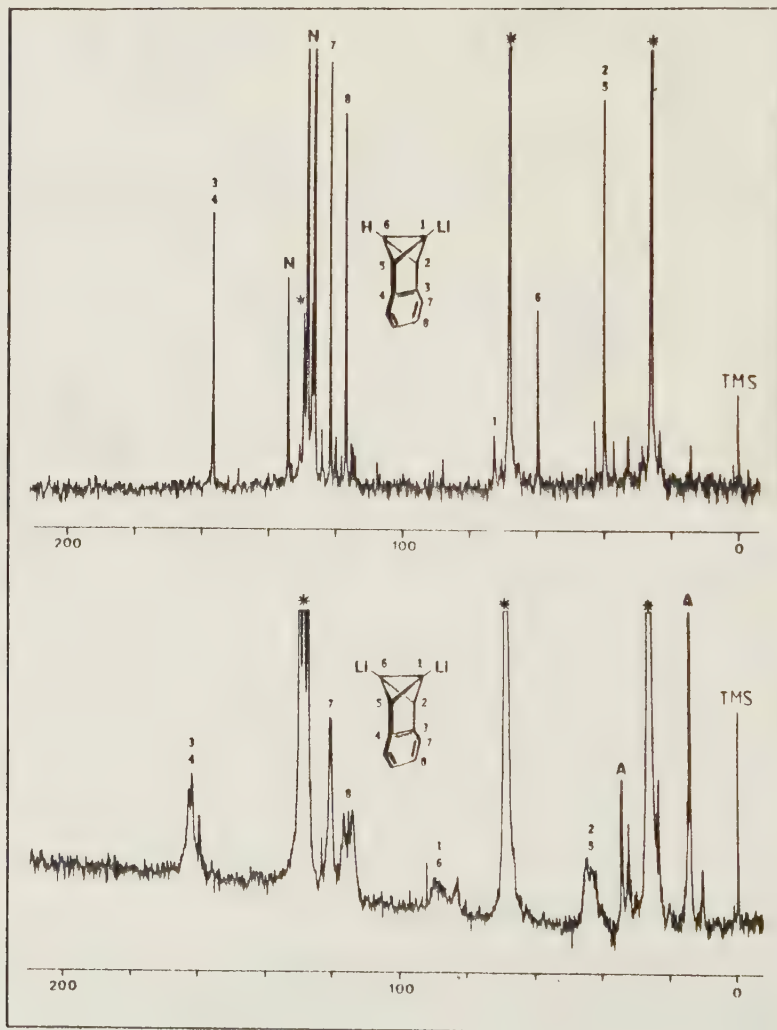


Abb. 11: ^{13}C -NMR-Spektren von $9\text{H},\text{Li}$ (oben) und $9\text{Li},\text{Li}$ (unten) in THF/Deuterobenzol; δ -Skala in ppm. (A) Verunreinigung durch Alkane, (N) Naphthalin, (S) Lösungsmittelsignale.

lich eine gesicherte Zuordnung aller Signale; bei 5Li, Li konnten wenigstens einzelne Linien zugeordnet werden.

Nach der Bereitung der "Anionen" und der Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren einer jeden Probe wurden stets einige Kontroll-experimente durchgeführt, die sicherstellen sollten, daß das erwartete "Anion" auch tatsächlich vermessen worden war. Zum einen fertigte man von der ^{13}C -NMR-Probe ein ^1H -NMR-Spektrum an. Sodann fügte man ein wenig Wasser zu dem Material und nahm erneut das ^{13}C -NMR-Spektrum auf. Diese Spektren enthielten dann je nach der Natur des eingesetzten Materials ein Gemisch aus "Monoanion" und Kohlenwasserstoff oder aus "Dianion", "Monoanion" und Kohlenwasserstoff. Zusätzlich ließen sich aus diesen Spektren zuverlässige Werte der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ von Tab. 8 erhalten. Die entsprechenden $\Delta\delta(^1\text{H})$ -Werte wurden aus den teilweise deuterierten Anionenspektren entnommen.

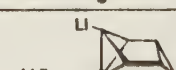
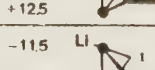
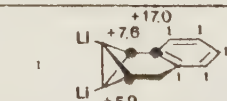
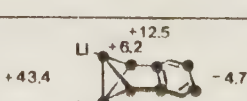
Abb. 11 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren von 9H, Li und 9Li, Li in THF bei 32°C .

D.1.3 Änderungen der NMR-Parameter durch Lithiierung; Lösungsmiteleinflüsse

Tab. 8 enthält die $\Delta\delta$ -Werte der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen "Mono-" und "Dianionen" in THF-Lösung. Die Verschiebungen von 1-Lithiobicyclobutan (1H, Li) stammen von Seebach^{85a,b)}. Positives Vorzeichen bedeutet, entsprechend der Definition, Verschiebung des betreffenden Signals durch die Anionisierung zu tieferem Feld ($\Delta\delta(\text{HH}, \text{HLi}) := \delta(\text{H}, \text{Li}) - \delta(\text{H}, \text{H})$). Aufgenommen wurden nur Änderungen, die Beträge von 3.5 ppm (^{13}C) bzw. 0.1 ppm (^1H) übersteigen. Die betreffenden Positionen sind durch Kreise markiert. Die nicht markierten Positionen zeigten also keine bedeutenden Effekte durch die Lithiierung. Die chemischen Verschiebungen sind im Exp. Teil aufgeführt.

Da die den IUPAC-Regeln gemäße Numerierung der einzelnen Atome durch alle Systeme variiert, wird in der Folge die Be-

Tab. 8: $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ - und $\Delta\delta(^1\text{H})$ -Werte von Mono- und Dilithiobicyclobutanen in THF. Es liegen folgende Definitionen zu Grunde:
für Monoanionen $\Delta\delta = \Delta\delta(\text{HH}, \text{HLi}) := \delta(\text{H}, \text{Li}) - \delta(\text{H}, \text{H})$,
für Dianionen $\Delta\delta = \Delta\delta(\text{HH}, \text{LiLi}) := \delta(\text{Li}, \text{Li}) - \delta(\text{H}, \text{H})$.

Nr.	$\Delta\delta(^{13}\text{C})$	$\Delta\delta(^1\text{H})$
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10 ²		
11 ²		

1) Nicht bekannt 2) $\Delta\delta$ -Werte der Signalschwerpunkte 3) Zuordnung nicht gesichert 4) Die Angaben stellen untere Grenzen dar; eine Zuordnung war nicht möglich.

Kohlenstoff-Atome mit $|\Delta\delta| > 3.5$ ppm sind markiert (●),
Wasserstoff-Atome mit $|\Delta\delta| > 0.1$ ppm sind markiert (○).

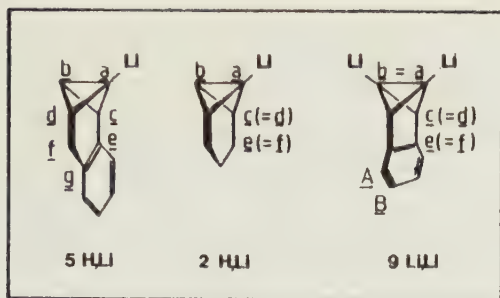


Abb. 12: Einführung einer Nomenklatur, die chemisch ähnliche Positionen leichter vergleichbar macht. (Zusätzlich werden die aromatischen C-Atome von 9Li,Li durch A und B spezifiziert.

zeichnungsweise in Abb. 12 verwendet. Die lithiierte Position erhält die Bezeichnung a, der gegenüberliegende Brückenkopf b. Dann wird sukzessive, beidseitig zur Brücke hin durchbuchstabiert. Bei symmetrischen Systemen fallen einige Positionen zusammen (vergleiche hierzu 5H,Li, 2H,Li und 9Li,Li in Abb. 12): Diese Bezeichnung ermöglicht schnelle Vergleiche zwischen Atomen in chemisch meist ähnlicher Umgebung. Die Buchstaben stehen sowohl für den betrachteten Kohlenstoff als auch für die an dieser Position befindlichen Wasserstoffatome.

Welche Regelmäßigkeiten lassen sich bei den $\Delta\delta\text{-}^{13}\text{C}$ -Werten der "Monoanionen" feststellen?

1. Alle Positionen c und d zeigen nur marginale Effekte.
2. Grundsätzlich wird b zwischen 9.5 und 17.3 ppm tieffeldverschoben.
3. Bezüglich a lassen sich die Bicyclobutane in drei Gruppen einteilen:
 - a) 2H,Li, 5H,Li, t-7H,Li und 11H,Li zeigen keine Effekte (Nr. 1,2,5,8, Tab. 8)
 - b) 6H,Li, c-7H,Li und 1H,Li (Nr. 3,4,9) werden zwischen 8.4 und 12.7 ppm Hochfeld-,
 - c) 8H,Li und 9H,Li dagegen um 30 ppm Tieffeldverschoben (Nr. 6,7).

Auch die $\Delta\delta\text{-}^1\text{H}$ -Werte ändern sich teilweise systematisch:

1. Im Unterschied zu den ^{13}C -Daten zeigen hier gerade die Positionen c und d die großen Effekte. Alle H-Atome werden zwischen 0.58 und 1.34 ppm Hochfeld-verschoben
2. Ausser bei 8H,Li und 9H,Li wird die Position b, wieder im Gegensatz zu den ^{13}C -Daten, um ca. 0.25 ppm Hochfeld-verschoben
3. Die Zentren der Signale der aromatischen Protonen in 5H,Li und 9H,Li werden, wie die olefinischen Protonen in 8H,Li, ebenfalls zu hohem Feld verschoben (Nr. 2,7,6).

Bei den dilithiierten Verbindungen 5Li,Li und 9Li,Li verstärken sich die Effekte sowohl im ^{13}C - als auch im ^1H -NMR. Zusätzlich treten jetzt auch an den Flanken c und d Tieffeld-Verschiebungen um etwa 6 ppm auf (^{13}C).

In Tab. 9 sind die $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 2H,H,

Tab. 9: Änderungen einiger $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ -NMR-Kopplungskonstanten durch Lithiierung. Alle Daten in Hz; eigene Messungen etwa 7 M in THF; digitale Auflösung 0.4 Hz. Zu 2H,H, 11H,H und 1H,Li siehe Lit. 15,85b)

$^1\text{J } ^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$		Δ
 200 ± 2	 189.4	- 10.6
 146 ± 2	 147.0	~ 0
 212.8	 202.5	- 10.3
 161.7	 164.7	+ 3.0
 205.2	 199.3	- 5.1

9H,H und 1H,H mit denen ihrer "Monoanionen" zusammengestellt. Diese drei gemessenen Vertreter dürften für Bicyclobutane repräsentativ sein. In allen Fällen nimmt die Kopplungskonstante an der Brückenkopf-Position b signifikant ab. An den Stellen c zeigen sich keine größeren Einflüsse. Leider konnte kein Wert für 1H,Li erhalten werden. Neben den ^{13}C - ^1H -Kopplungen verringerten sich, wie bereits in Kap.D.I.2 erwähnt, auch die ^1H - ^1H -Kopplungen im Bicyclobutan-Teil. Das Ausmaß wurde nicht bestimmt, dürfte aber im Bereich von 1-2 Hz liegen.

Um Verständnis für die Änderungen der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Polarität der C-Li-Bindung zu erlangen, wurden die Solvens-Abhängigkeiten der Verschiebung be-

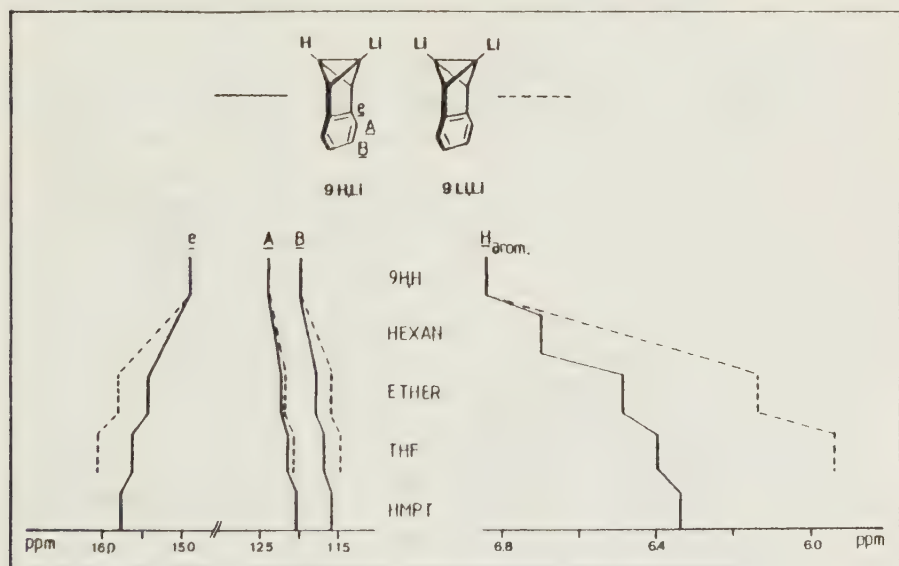


Abb. 13: Lösungsmittel-Abhängigkeiten der ^{13}C -NMR (links)- und ^1H -NMR-Verschiebung (rechts) der aromatischen Positionen von $9\text{H},1\text{Li}$ (durchgezogene Linien) und $9\text{Li},1\text{Li}$ (gestrichelt). Daten in Hexan und HMPT nicht vollständig. Zum Vergleich werden die chemischen Verschiebungen von $9\text{H},1\text{Li}$ als Ausgangspunkt verwendet; die Abweichungen dieses Bezugspunktes in anderen Solventien sind unter 0.9 ppm.

stimmt.

Ether als Solvens geringerer Donorqualität als THF änderte das dynamische Verhalten der "Anionen" (siehe Kap.D.III) so stark, daß nur in einzelnen Modellen die Bestimmung der ^{13}C -Verschiebungen weniger Positionen gelang. So konnte die besonders interessante Position C(a) nur bei 2H,Li und nur beim ^6Li -Isotop sichtbar gemacht werden. 5H,Li lieferte überhaupt keine auswertbaren ^{13}C -Signale. Zusätzlich traten störende Signalüberlagerungen mit Ether-Banden auf. In HMPT schließlich war nur das "Anion" geringster Basizität (Kap.D.II), 9H,Li, unzersetzt löslich. Aber auch hier konnten die Verschiebungen der Positionen C(a) und C(b) wegen extremer Linienverbreiterungen nicht ermittelt werden. Auf den Einsatz von Solvensgemischen wurde verzichtet.

Diese Schwierigkeiten führten dazu, daß nur wenig Material zur Frage des Lösungsmittel-Einflusses auf die ^{13}C -Verschiebungen erarbeitet werden konnten.

In 2H,Li änderte sich die chemische Verschiebung der Flanken c in Ether, gegenüber der in THF, kaum; die Brückenköpfe a und b wurden leicht, nämlich um 1 bzw. 2 ppm, Hochfeldverschoben. Die Verschiebung der Flanken c von 9H,Li blieb in THF, Ether und HMPT konstant, ebenso die des Brückenkopfes b in Ether. Die aromatischen C-Atome in 9H,Li und 9Li,Li ließen eine etwas intensivere Untersuchung der Solvens-Abhängigkeit der ^{13}C -Verschiebung zu. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 13 zusammengestellt. Zum Vergleich enthält die Abb. 13 auch die Lösungsmittel-Abhängigkeiten der ^1H -NMR-Verschiebungen der aromatischen Protonen von 9H,Li und 9Li,Li. Trotz der geringen Löslichkeit von 9H,Li in Hexan, konnte ein Wert für die Verschiebung in Hexan erhalten werden.

In Abb. 13 wurden die verwendeten Lösungsmittel nach steigender Polarität im Sinne der Reichardt'schen E_{T} -Parameter⁸⁶⁾ angeordnet. Mit steigender Polarität findet man für die ^{13}C -Signale von C(a) und C(b) in 9H,Li und 9Li,Li sowie für die ^1H -Signale der aromatischen Protonen in 9H,Li und 9Li,Li jeweils eine Zunahme des Hochfeld-Shifts. Die Verschiebungsdifferenzen in den einzelnen Solventien lassen sich aber nicht

linear mit den E_T -Parametern korrelieren. Die Hochfeld-Effekte sind hierfür, insbesondere in HMPT, etwas zu gering ausgeprägt. Bemerkenswert ist das inverse Verhalten der Position C(e) im ^{13}C -NMR. Sie erfährt mit zunehmender Solvens-Polarität einen deutlichen Tieffeld-Shift.

Schließlich gelang es bei 5H,Li den Einfluß des Solvens-Wechsels von THF zu Ether auf die Verschiebung aller Protonen zu messen; die Daten zeigt Abb. 14. THF bewirkte eine Hochfeld-Verschiebung aller Protonen-Signale; die Verwendung von Ether minderte diesen Effekt durchwegs. Teilweise entsprechen sich die chemischen Verschiebungen von 5H,H und 5H,Li in Ether.

Wegen Signalüberlagerungen mit undeuterten Lösungsmitteln konnten von weiteren "Anionen" nur die Verschiebungen einzelner Positionen bestimmt werden.

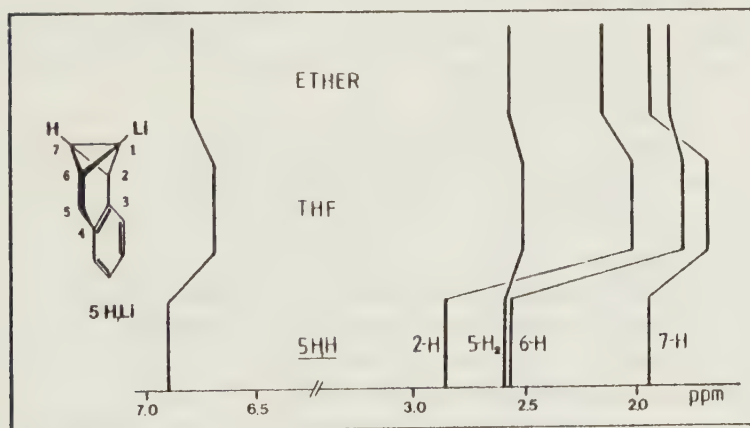


Abb. 14: Solvenseinflüsse auf die ^1H -NMR-Verschiebungen von 5H,Li .

D.1.4 Rationalisierungsversuch der Änderungen der chemischen Verschiebungen durch Lithiierung

Chemische Verschiebung im NMR-Experiment entsteht durch geringfügige Verstärkung bzw. Abschwächung des angelegten Magnetfeldes durch die Elektronenhülle in einem Molekül. Als Maß dieser Verstärkung oder Abschwächung verwendet man die sogenannte Abschirmkonstante σ (in ppm), die nach Gleichung 2 definiert ist

$$(2) \quad H = H_0 (1 - \sigma)$$

wobei H_0 die angelegte Magnetfeldstärke und H die am Ort des gemessenen Kernes resultierende Magnetfeldstärke bedeuten. In Molekülen setzt sich σ aus den gegenläufigen diamagnetischen (σ_d) und paramagnetischen Beiträgen (σ_p) zusammen. Diamagnetische Beiträge werden im wesentlichen durch die Elektronendichte am betrachteten Kern im Grundzustand des Moleküls, paramagnetische Beiträge durch die Anregbarkeit der Elektronen im Molekül verursacht.

σ_d beträgt für das Kohlenstoff-Atom 260.7 ppm und für das Wasserstoff-Atom 17.8 ppm⁸⁷⁾. Der ^{13}C -Kern ist also deutlich besser durch seine Elektronen abgeschirmt als das Proton. Die chemischen Verschiebungen der Protonen hängen deshalb erheblich empfindlicher von kleinen Störungen des Magnetfeldes durch z.B. Anisotropie-Effekte ab⁸⁸⁾. Eine Interpretation der ^1H -NMR-Daten von Tab. 8 erscheint vor diesem Hintergrund nicht sinnvoll.

Zu dem Einfluß der Ladungsdichte am Kohlenstoff auf die chemische Verschiebung finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten. So entdeckten Spiesecke und Schneider⁸⁹⁾ für die Verbindungen C_7H_7^+ , C_6H_6 , C_5H_5^- und $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ eine lineare Beziehung zwischen ^{13}C -chemischer Verschiebung und π -Ladungsdichte. Danach bewirkt die Erhöhung der Elektronendichte um eins einen Hochfeld-Shift von etwa 160 ppm. Dieser Zusammenhang wurde u.a. von Waack, Olah und Waack sowie O'Brien⁹⁰⁻⁹²⁾ zur Interpretation der Resonanzstabilisierung von Anionen in Nachbarschaft zu Aromaten genutzt. Auch bei sp^3 -hybridisier-

ten C-Atomen scheint eine ähnliche Beziehung zwischen Verschiebung und Ladungsdichte Gültigkeit zu besitzen⁹³⁾.

Im folgenden wird versucht, Teile der ^{13}C -Daten von Tab. 8 zu rationalisieren. Dabei wird angenommen, daß die Variationen der chemischen Verschiebungen, verursacht durch die Lithiierung, auf Veränderungen der Ladungsdichte basieren. Unberücksichtigt müssen eventuelle Auswirkungen der Lithiierung auf die elektronischen Anregungsenergien bleiben; die Effekte auf die einzelnen Modelle sollen vergleichbar sein.

Die Lithiierung zeigte eine auffallend gleichmäßige und gleichsinnige Wirkung auf die $\Delta\delta$ -Werte der Positionen b und die der Positionen c (bzw. d). Sowohl der Brückenkopf b als auch die Flanken c, d sind β -ständig zum lithiierten Brückenkopf a angeordnet. Trotzdem zeigen die Flanken praktisch keinen Effekt, die Position b hingegen durchwegs einen Tieffeld-Shift zwischen 9.1 und 17.3 ppm. Die üblichen $\Delta\delta$ -Werte lithiierter Verbindungen liegen unabhängig von der Anzahl der β -ständigen C-Atome etwas niedriger, aber im gleichen Trend.

Tab. 10: $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von α - und β -Positionen repräsentativer Organolithium-Verbindungen. Daten in ppm. Die $\Delta\delta$ -Werte der β -Position von Phenyllithium und *n*-Butyllithium wurden in Ether und THF nachgemessen; sie vergrößern sich durchwegs um höchstens 3.0 ppm.

Monoanionen	$\Delta\delta(\alpha\text{-C})$	$\Delta\delta(\beta\text{-C})$	Solvens	Lit.
	+43.2	+12.9	Benzol	94
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Li}$	-1.4	+6.9	"	95
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{Li}}{\underset{\beta_1}{\text{CH}}}\text{-}\overset{\beta_2}{\text{CH}}_3$	-8.0	$\beta_1: +6.4$ $\beta_2: +6.0$	"	95
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{Li}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_3$	-10.7	+9.0	"	95
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Li}$	+1.6	+7.4	Cyclopentan	96
	-5.4	+6.5	THF	97

Grundverschiedene CC-Bindungstypen, wie etwa in Phenyllithium oder Cyclopropyllithium (Tab. 10), zeigen einheitlich diesen β -Effekt. Damit stellt sich die Frage, warum sich der β -Effekt in allen Bicyclobutanen, unabhängig von Interplanarwinkel δ und der Zentralbindungs-länge ℓ (siehe Tab. 2), auf den β -ständigen Brückenkopf beschränkt, also ein gerichteter β -Effekt vorliegt. Im Gegensatz hierzu tritt bei zahlreichen Substituenten der Position a (CH_3 , Cl, Br, CO_2Me , Ts) eine weitgehend gleichmäßige Wirkung auf die Änderung der chemischen Verschiebung von b, c und d auf.

Setzt man sich über Aggregations-Phänomene hinweg, kann man folgende Hypothese aufstellen: Nach Newton und Schulman⁹⁸⁾ ist das oberste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Bicyclo-[1.1.0]butans lokalisiert an den Zentren C-1 und C-3 und verantwortlich für die Bindung zwischen diesen Atomen. Die beiden Brückenköpfe verwenden für das HOMO nahezu reine 2p-Orbitale. Der Unterschied zwischen 2s- und 2p-Orbitalen von Lithium beträgt nur etwa 1.85 eV. Für 1-Lithiobicyclo[1.1.0]butan kann man sich ein Einmischen des Symmetrie-gerechten, leeren Lithium-2p-Orbitals in das HOMO des Bicyclobutan-Teils vorstellen. Dadurch würde Elektronendichte aus der Zentralbindung in die C-Li-Bindung abfließen. Das Resultat wäre eine Schwächung der Zentralbindung sowie eine Verringerung der Elektronendichte am Brückenkopf b, die zu einem Tieffeld-Shift im ^{13}C -NMR führen sollte. Abb. 15 zeigt diese Vorstellung an Hand mesomerer Grenzformeln der VB-Theorie.

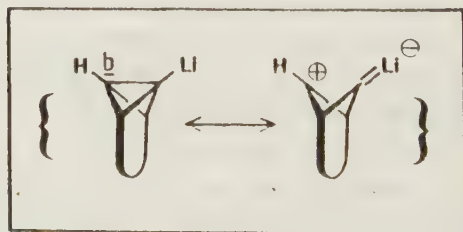


Abb. 15: Mesomere Grenzformeln zur Illustration des beobachteten Tieffeld-Shifts am Brückenkopf b.

Die Brückenkopf-Kohlenstoffe in Bicyclobutanen nehmen auf Grund ihrer ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante von 200 - 215 Hz eine Mittelstellung zwischen sp^2 - und sp -hybridisierten C-Atomen ein. Diese zeigen ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten in Bereichen um 156 bzw. 248 Hz. Die postulierte Schwächung der Zentralbindung in lithiierten Bicyclobutanen sollte sich in einer Streckung der Zentralbindung äußern, damit würde sich die Hybridisierung der Brückenköpfe derjenigen annähern, die bei vollendeter Spaltung der Zentralbindung vorliegen würde. Wie Abb. 16 zeigt, nähert sich die Hybridisierung der Brückenköpfe durch die Aufweitung dem sp^2 -Typ.

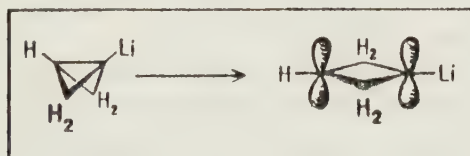


Abb. 16: Spaltung der Zentralbindung führt zu beinahe sp^2 -hybridisierten Brückenköpfen.

Die ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante an der Position b nahm in den drei gemessenen Lithiobicyclobutanen ab (Tab. 9). Wenn der Fermi-Kontakt-Mechanismus auch in Lithiobicyclobutanen für die ^{13}C - ^1H -Kopplung eine dominante Rolle spielt, würde diese Abnahme der Kopplung einen verringerten s-Charakter der CH -Bindung bedingen. Das oben skizzierte Aufweitungs- und Umhybridisierungs-Modell würde die beobachtete Abnahme des s-Charakters der Brückenkopf-Wasserstoff-Bindung beinhalten.

Eine gewisse Stütze erhalten diese Vorstellungen auch durch Rechnungen von Kos und Schleyer⁹⁹⁾ an 1,3-Dilithiobicyclobutan; die Autoren finden ebenfalls eine Aufweitung der Zentralbindung.

Leider waren die publizierten Daten zur Röntgenstruktur-Analyse von LH, Li sehr unvollständig. Von besonderem Interesse wäre der Abstand der Brückenköpfe, der in der Originalarbeit¹³⁾ nicht angegeben wurde.

Für die $\Delta\delta$ -Werte der Position a liefert die "Aufweitungs-Hypothese" keine Erklärung. Sicher haben Lokaleffekte des an C(a) gebundenen Lithium-Atoms hier größere Bedeutung als am Brückenkopf b.

Steigende Polarität der Lösungsmittel führt zu verbesserter Solvation der Lithium-"Kationen" und verstärkter Polarisation der C-Li-Bindung. Die damit einhergehende Aufweitung des C-Li-Bindungsabstandes sollte die Überlappung der Li-2p-Orbitale mit den p-Orbitalen der Bicyclobutan-Zentralbindung vermindern, kurzum: je "nackter" das Anion, je geringer der Umhybridisierungs-Effekt und umso geringer der Tieffeld-Shift der Position C(b).

Leider ließen sich die chemischen Verschiebungen der Brückenkopf-Positionen b der Anionen gerade in HMPT gar nicht und in Ether nur für 2H,Li und 9H,Li bestimmen (siehe Kap.D. I.3). Die erhaltenen Werte in Ether entsprechen praktisch denen in THF. Diese Messungen lassen keine definitive Aussage zu. Die Einflüsse der Solvens-Polarität auf die elektronische Situation im Bicyclobutan-Teil der "Anionen" bleibt ungeklärt.

Ein Einfluß der Solvens-Polarität auf die Verschiebung der "Anionen" ist aber klar erkenntlich. In 9H,Li und 9Li,Li (siehe Abb. 13) werden die Positionen A und B sowohl im ^{13}C - als auch im ^1H -NMR-Spektrum mit steigender Polarität Hochfeldverschoben. Hierfür darf man den induktiven Effekt des Aromaten verantwortlich machen, der umso ausgeprägter sein sollte, je "nackter" das Anion am Brückenkopf ist. Analoge Verschiebungstendenzen finden sich auch bei 5H,Li und 5Li,Li (siehe Abb. 14 sowie Tab. 18 und Tab. 19 im Exp.Teil).

Zusätzlichen Einblick in die elektronischen Veränderungen an lithiierten Bicyclobutanen verschafft das folgende Kapitel, in dem die Bestimmung der relativen kinetischen Aciditäten beschrieben wird. Das letzte Kapitel über den Aggregationsgrad in Lösung nimmt kurzen Bezug auf die $\Delta\delta$ - ^{13}C -Werte der Positionen e und f. Berechnungen der Ladungsverteilung in lithiierten Bicyclobutanen werden zur Zeit durchgeführt¹⁰⁰).

D.II. "Anionen"-Bildungsgeschwindigkeiten

D.II.1 Relative kinetische Acidität endo-, endo-Überbrückter Bicyclobutane

a) Einführung

Die Bestimmung der kinetischen Aciditäten¹⁰¹⁾ CH-acider Verbindungen ist die am häufigsten angewendete Methode, wenn Gleichgewichtsmessungen zur Ermittlung thermodynamischer Aciditäten nicht mehr durchführbar sind. Bei linearer Korrelation zwischen k -Werten der Deprotonierung und Gleichgewichtskonstanten sind auf diese Weise Rückschlüsse auf pK_s -Werte möglich. Die Gültigkeit der Korrelation ist aber nicht von vornherein gewährleistet. Betrachtet man Moleküle ähnlicher Geometrie und nicht zu verschiedener pK_s -Werte, wurde diese Beziehung, die auf Bronsted zurückgeht^{101,102)}, experimentell bestätigt^{103,104)}.

Muller und Pritchard¹⁰⁵⁾ stellten, basierend auf der Entdeckung von Lauterbur¹⁰⁶⁾, "daß im allgemeinen die Kopplung mit abnehmender Abschirmung des Wasserstoff-Atoms zunimmt", die bekannte lineare Beziehung zwischen $^1J(^{13}C-^1H)$ und 2s-Anteil des Kohlenstoffes in der C-H-Bindung auf. Closs¹⁵⁾ begründete wenige Jahre später den schnellen Basen-katalysierten H/D-Austausch an 2H,H mit dem hohen s-Charakter der Brückenkopf-Wasserstoff-Bindung, der aus der $^{13}C-^1H$ -Kopplungskonstante von 200 Hz hervorging. Weiterhin stellte Closs¹⁶⁾ mit nur flüchtig beschriebenen Experimenten eine grobe Linearität zwischen $^1J(^{13}C-^1H)$ und den relativen Geschwindigkeitskonstanten der Deprotonierung fest; er fand $\log k/k_0 \approx 0.16 J - 32$. Als Substrate dienten verschiedene Bicyclobutane und 3,3-Dimethylcyclopropen. Die verwendete, nicht sonderlich zuverlässige Methode basierte auf der 1H -NMR-spektroskopisch verfolgten Abnahme der eingesetzten Base Methyllithium. Da eine solche Linearität nicht selbstverständlich ist, lag es nahe, die eigenen Beobachtungen bei der Metallierung verschiedener Bicyclo[1.1.0]butane auf eine quantitative Basis zu stellen und nach Kriterien

ihrer Rationalisierung zu suchen.

b) Durchführung der Messungen

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Messungen an den Bicyclobutanen 2H,H, 8H,H und 9H,H wurden jeweils mit etwa 10 Äquiv. BuLi durchgeführt. Hierzu legte man die in Ether gelöste Base im NMR-Rohr vor und kühlte diese Mischung mit flüssigem Stickstoff ab. Anschließend brachte man das jeweilige Bicyclobutan (bei 8H,H eine Lösung desselben in Ether) und den basen-unempfindlichen Standard Benzol bzw. Naphthalin in das NMR-Rohr so ein, daß sich die Substanzen etwas oberhalb der erstarrten BuLi/Ether-Mischung verfestigten. Nun wurde das NMR-Rohr im Hochvakuum unter ständiger Kühlung auf -196°C abgeschmolzen und in ein, es vollständig bedeckendes Kühlbad überführt. Dieses Kühlbad war auf eine um 20° niedrigere Temperatur als die erforderliche Meßtemperatur eingestellt. Der sich wieder verflüssigende Inhalt des Rohres wurde unter ständiger Kühlung gut gemischt und die Messung sofort begonnen. Am Ende jeder Messung wurde die Homogenität der Lösung kontrolliert.

Bei den Modellen 8H,H und 9H,H konnte sowohl das Anwachsen der "Anionen"-Signale als auch die Abnahme der Bicyclobutan-Signale als Funktion der Zeit bestimmt werden. Hierfür eigneten sich die Banden der olefinischen bzw. aromatischen Protonen. Da die Summe aus "Anion"- und Grundkörper-Signal konstant sein muß, konnten die Messungen fortlaufend kontrolliert werden und Störreaktionen wie beginnende Zweitlithiierung oder Ausfallen von Monoanion ausgeschlossen werden.

Die Intensität der Meßbanden wurde durch ^1H -NMR-Integration oder Wägung der photokopierten und ausgeschnittenen Signale ermittelt. Das Anwachsen der Meßbanden folgte dem Gesetz der 1. Reaktionsordnung, war aber von der BuLi-Konzentration abhängig, sodaß die Metallierung nach pseudo-erster-Ordnung ablief. Für 2H,H konnte wegen Signalüberlagerung mit den Solvensbanden nicht die Bildung von 2H,Li, sondern nur die Abnahme des Grundkörpers verfolgt werden; man verwendete hierzu

das 1-H,7-H-Signal. Die Konzentration von 2H,H nahm ebenfalls nach pseudo-erster Ordnung ab.

Die Genauigkeit der Messungen an 2H,H, 8H,H und 9H,H lag im Rahmen der Präzision der ^1H -NMR-Integration, also bei etwa $\pm 10\%$. Es sei darauf hingewiesen, daß die Fehlerbreite bei der Angabe der k_2 -Werte in Tab. 11 deutlich zunimmt. In diese Werte geht die Konzentration an BuLi ein, die ebenfalls durch ^1H -NMR-Integration bestimmt wurde. Bei den großen Konzentrationsunterschieden zwischen einerseits Bicyclobutan und Standard, und andererseits Base liegt der Fehler dieser Integration sicher bei $\pm 15\%$. Die Unterschiede in den Metallierungs-Geschwindigkeiten der Bicyclobutane waren so groß, daß die Reaktionen nicht bei einer einheitlichen Temperatur vermessen werden konnten. In Tab. 11 sind die Meßdaten zusammengefaßt; Abb. 17 zeigt die grafische Darstellung der Meßpunkte bei der Reaktion von 8H,H mit 7 Äquiv. BuLi bei -10°C in Ether.

Tab. 11: Meßtemperaturen und k -Werte der Deprotonierung der Bicyclobutane 2H,H, 8H,H und 9H,H mit etwa 10 Äquiv. BuLi in Ether.

Nr.	Edukt	[BuLi]	Temp[°C]	$\frac{k \cdot 10^4}{[\text{sec}^{-1}]}$	$k_2 = \frac{k \cdot 10^4}{[\text{BuLi}]}$	$^1\text{J}_{13\text{C}-^1\text{H}}$
1		3.6	30	1.5	0.4	200
2	"	4.7	30	1.9	0.4	"
3		2.3	-10	4.2	1.8	205
4	"	3.6	-10	6.6	1.8	"
5		2.3	-40	4.3	1.9	213

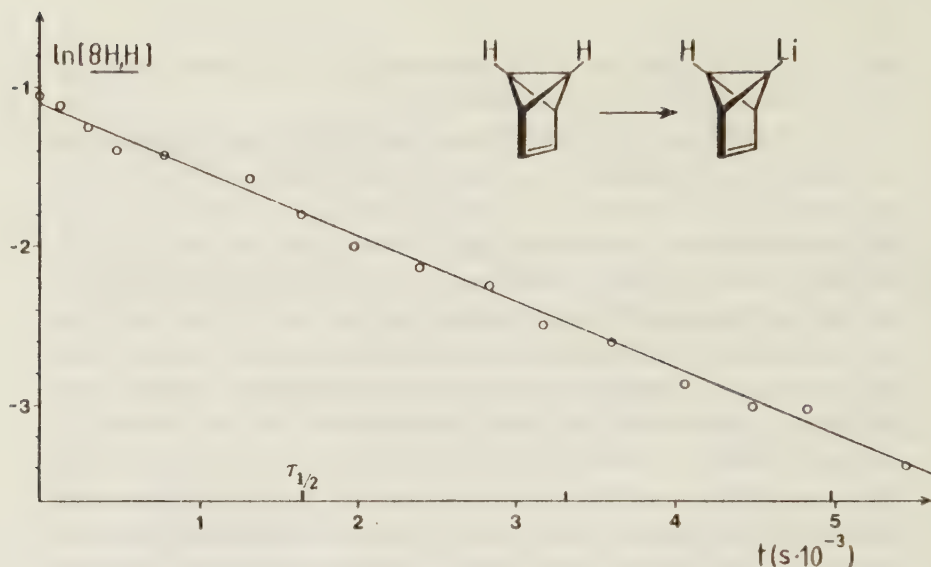


Abb. 17: Grafische Darstellung der Meßpunkte bei der Reaktion von $8H,H$ mit 7 Äquiv. BuLi bei -10°C in Ether.

Die gleiche Größenordnung der k -Werte bei den verschiedenen Meßtemperaturen läßt eine Anordnung der Modelle aus Tab. 11 bezüglich ihrer kinetischen Acidität zu; $9H,H$ ist das acideste und $2H,H$ dasjenige Bicyclobutan, das am langsamsten deprotoniert wird. Um zu einer umfassenderen Abstufung der kinetischen Aciditäten der Bicyclobutane zu kommen, wurden auch die Modelle $5H,H$, $6H,H$ und $11H,H$ zu analogen Messungen herangezogen. Hier traten aber Signalüberlagerungen auf, die eine quantitative Auswertung nicht zuließen. Bei $6H,H$ konnte nur die Abnahme des 2-H,5-H-Signals im ^1H -NMR-Spektrum verfolgt werden; dieses war aber, die Auswertung erschwerend, von Rotations-Seitenbanden des Ether-Hochfeld-Signals teilweise überlagert. Bei $5H,H$ und $11H,H$ waren die Unterschiede der chemischen Verschiebungen zwischen Grundkörper und "Anion" zu gering; als Folge davon erhielt man keine Basislinien-getrennten Signale der aromatischen bzw. olefinischen Protonen, wodurch die Auswertung einer gewissen Willkür unterlag.

So war eine ausreichend präzise k -Wert-Bestimmung bei 5H,H, 6H,H und 11H,H nicht möglich. Immerhin ließen die Daten aber eine klare qualitative Abstufung der kinetischen Acidität untereinander und zu den in Tab. 11 angeführten Bicyclobutanen zu. Hierzu zog man bei 6H,H die Zeitspanne heran, die die Deprotonierung der Hälfte des Materials bei 0°C benötigte. Bei 5H,H wurde der Zeitraum bis zur etwa 85-proz. Bildung von 5H,Li verfolgt. Mit diesen Daten konnten grobe Bereiche für die k -Werte eingegrenzt werden und die qualitative Abstufung vorgenommen werden. Die Einordnung von 11H,H in ein Schema der relativen kinetischen Aciditäten gelang schließlich durch Umsatz eines 1:1-Gemisches aus 5H,H und 11H,H in Ether mit 10 Äquiv. BuLi bei Raumtemperatur. Die Bildung von 5H,Li war bereits nach vier Minuten abgeschlossen, wogegen 11H,Li etwa fünfmal so lange benötigte um vollständig deprotoniert zu werden. In Abb. 18 ist die gefundene qualitative Abstufung der relativen kinetischen Aciditäten aller untersuchten Bicyclobutane wiedergegeben.

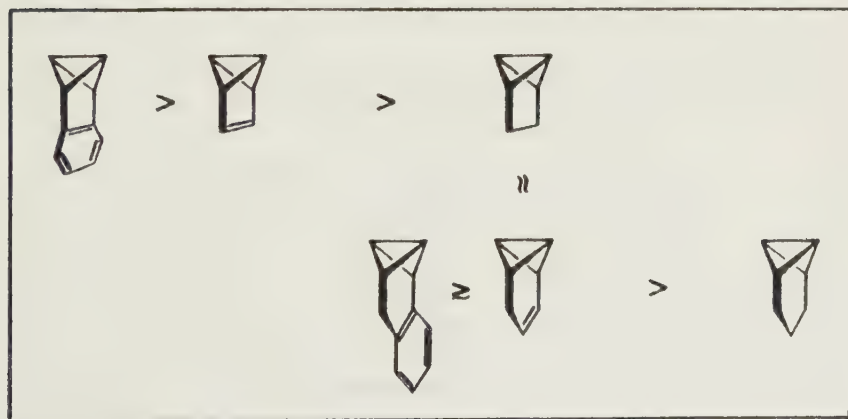


Abb. 18: Qualitative Abstufung der relativen kinetischen Brückenkopf-Acidität verschiedener Bicyclobutane.

BuLi liegt in Ether überwiegend als tetrameres Aggregat vor¹⁰⁷⁾. Kürzlich wurde gezeigt, daß BuLi in THF bei -70°C zu einem deutlichen Teil als Dimeres vorliegt¹⁴⁾. Da das Dimere vermutlich eine höhere Basizität besitzt und seine Anteile in Ether ebenfalls temperaturabhängig sein dürften, lassen sich die bei Temperaturen von -40°C bis $+30^{\circ}\text{C}$ durchgeführten Deprotonierungsreaktionen der Bicyclobutane nicht ohne weiteres mit einander vergleichen. Die Abstufung in Abb. 18 ist also mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Um diese Abstufung weiter zu stützen, wurde die Deprotonierungs-Geschwindigkeit aller Bicyclobutane bei einer Temperatur (30°C) bestimmt. Hier sollte dann das aktive Basen-Aggregat in jeweils gleicher Konzentration vorliegen.

Wie eingangs erwähnt, liefen bei dieser Temperatur einige Lithierungen so schnell ab, daß eine exakte Auswertung der Kinetik unmöglich war. Deshalb beschränkte man sich von vornherein darauf, den Endpunkt der Metallierung zu betimmen. Die unterschiedlichen Zeiträume bis zu der, innerhalb der NMR-Erfassungsgrenze, vollständigen Deprotonierung der Bicyclobutane konnten dann als qualitatives Maß ihrer kinetischen Acidität herangezogen werden. Der Umsatz der einzelnen Modelle mit etwa 10 Äquiv. BuLi in Ether bei 30°C lieferte die in Tab. 12 ange-

Tab 12: Zeiten bis zur vollständigen Monolithierung der Bicyclobutane mit 10 Äquiv. BuLi bei etwa 30°C in Ether.

Modell	Zeit	$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$
2H,H	$\approx 9 \text{ h}$	200
6H,H	$\approx 20 \text{ min}$	212
11H,H	$\approx 20 \text{ min}$	209
5H,H	$\leq 4 \text{ min}$	210
8H,H	$\approx 45 \text{ sec}$	205
9H,H	$\approx 45 \text{ sec}$	213

gebenen Zeiten. Eine Differenzierung der Bicyclobutane 8H,H und 9H,H wurde leicht möglich, durch Umsatz eines 1:1-Gemisches aus 8H,H und 9H,H in Ether mit einem Äquiv. BuLi bei 30°C . Es bildete sich ausschließlich 9H,Li.

Auch bei dieser Versuchsführung fand man wieder die gleiche, in Abb. 18 angegebene, relative Abstufung der kinetischen Aciditäten. Trotz der mäßigen Temperatur-Konstanz bei den schnell ablaufenden Reaktionen, unterstreichen diese Ergebnisse nachhaltig die Gültigkeit der in Abb. 18 angegebenen Abfolge.

c) Diskussion der Meßergebnisse

Aus Abb. 18 läßt sich ablesen, daß 9H,H am schnellsten und 2H,H am langsamsten deprotoniert wird. Die anderen Bicyclobutane liegen im Mittelfeld teilweise nahe beieinander, wie 11H,H und 6H,H. Auffallend ist die Abstufung innerhalb der beiden Reihen. Sowohl die "Tricyclohexan-Reihe" (oben) als auch die "Tricycloheptan-Reihe" (unten) wird jeweils vom aromatischen Vertreter angeführt und vom gesättigten abgeschlossen.

Die kinetische Acidität der Bicyclobutane, und damit ihre relative Abfolge, wird durch zwei Parameter entscheidend beeinflusst: 1) den Interplanarwinkel δ und 2) das Substitutionsmuster in der endo-, endo-anellierten Brücke.

1) Die Moleküle der "Tricyclohexan-Reihe" stellen die jeweils niedrigeren Homologen der Grundkörper der "Tricycloheptan-Reihe" dar. Damit besitzen sie die kleineren Interplanarwinkel (Tab. 2). Da von jedem Homologenpaar dasjenige mit dem kleineren δ acider ist, besteht offensichtlich eine inverse Korrelation zwischen kinetischer Acidität und Interplanarwinkel.

2) In beiden, durch ihre Interplanarwinkel unterschiedenen Reihen bewirkt die Einführung eines Olefins eine Acidifizierung. Diese steigert sich weiter, wenn statt des Olefins ein Aromat an der Brücke anelliert wird. Mesomere Einflüsse spielen bei der Metallierung der untersuchten Bicyclobutane keine Rolle. Man darf annehmen, daß die induktiv Elektronen-anziehende Wirkung des Olefins und besonders des Aromaten für die beobachteten Effekte verantwortlich zeichnen. Die sich im Übergangszustand der Deprotonierungs-Reaktion partiell ausbildende negative Ladung wird durch die induktiven Effekte stabilisiert und die Aktivierungsenergie damit erniedrigt.

Wie aus Tab. 12 und Abb. 18 ersichtlich ist, läuft die Abfolge der kinetischen Acidität der Bicyclobutane nicht parallel mit der Größe der ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten. ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten der Brückenköpfe sind Grundzustandsgrößen. Eine lineare Beziehung zu den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Deprotonierung kann nur bestehen, wenn jeweils die Stabilisierung der im Übergangszustand partiell gebildeten negativen Ladung am Kohlenstoff ausschließlich mit dem 2s-Anteil der zu lösenden CH-Bindung parallel läuft. Treten aber mesomere, oder wie hier induktive Stabilisierungseffekt auf, kann die Kopplungskonstante kein vernünftiges Maß mehr für die kinetische Acidität sein.

Wenn aber Elektronendichte von den Brückenköpfen induktiv abgezogen wird, müßte im Olefin- bzw. Aromaten-Teil der ausgebildeten Anionen 5H,Li, 8H,Li, 9H,Li und 11H,Li vermehrte Ladungsdichte nachweisbar sein. Zieht man noch einmal die Daten der Tab. 8 zu Rate (siehe auch δ -Werte im Exp. Teil) und vergegenwärtigt sich die Solvensabhängigkeit der chemischen Verschiebungen (Kap. D.I.3, 4), dann zeigen tatsächlich alle olefinischen und aromatischen Wasserstoff- bzw. Kohlenstoff-Atome einen kleinen Hochfeld-Shift. Dieser verstärkt sich in Donor-Lösungsmitteln und bei Zweitlithiierung. Nur die Positionen e und f bilden eine Ausnahme, auf die zurückgekommen wird.

D.II.2 Deprotonierungsgeschwindigkeit von Monolithio-naphthvalen

Durch Funktionalisierungs-Reaktionen sowie durch direkte NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde die Existenz der an beiden Brückenköpfen lithiierten Bicyclobutane nachgewiesen. Die Versuche des vorangegangenen Kapitels haben gezeigt, daß sich die k-Werte der Mono- und Dianionisierung deutlich unterscheiden müssen. Man konnte nämlich bei allen Experimenten nach vollständiger Monolithiierung keine Hinweise auf Dimetal-lierung erhalten.

Naphthvalen, 1-Lithionaphthvalen und Dilithionaphthvalen konnten in jedem Verhältnis nebeneinander durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Da 9H,H zudem den höchsten k -Wert der Monolithiierung aufweist, wurde es zur Messung der Geschwindigkeit der Zweitlithiierung herangezogen. Zu diesem Zweck ließ man 9H,H mit etwa 10 Äquiv. BuLi in Ether bei 15°C reagieren. Bei dieser Temperatur war die Bildung des Monoanions nach Mischen der Komponenten zum frühest möglichen Meßbeginn bereits vollständig abgeschlossen. Die Bildung des Dianions wurde an Hand des ^1H -NMR-Signals der aromatischen Protonen verfolgt. Als Standard diente Naphthalin.

Die Signale von 9H,Li und 9Li,Li überlappten teilweise. Da auch nur gut zwei Halbwertszeiten gemessen werden konnten, dürfte der Fehler der k -Wert-Bestimmung $\pm 15\%$ betragen. Tab. 13 enthält die Ergebnisse. Der Vergleich der Nummern

Tab. 13: Daten zur Kinetik der Deprotonierung von 9H,Li in Ether.

Nr.	Edukt	Äquiv. BuLi	Temp[$^\circ\text{C}$]	$k \cdot 10^4$ [sec^{-1}]	$J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$
1		7	15	2.4	203
2	"	9	15	2.8	"
3	"	20	15	"	"
4	"	24	15	"	"

5 (Tab. 11) mit 1 (Tab. 13) zeigt deutlich die Verlangsamung der Zweitmetallierung. So mußte man, um vernünftige Meßzeiten zu erhalten, bei 55° höherer Temperatur messen. Vor diesem Hintergrund wird klar, daß eine weitgehende Zweitmetallierung von

z.B. 2H,H mit BuLi in Ether nicht zu erzielen ist. Neben diesem kinetischen Argument spielen für die Bildung von Dilithio-bicyclobutanen andere Effekte, wie insbesondere die Löslichkeit der Monoanionen, eine wichtige Rolle.

Die Nummern 2 - 4 der Tab. 13 zeigen ein überraschendes Phänomen: Die Geschwindigkeit der Zweitlithiierung ist durch Erhöhung der Konzentration an BuLi nicht beliebig steigerbar. Da über den Mechanismus der Deprotonierung von monolithiierten Verbindungen keinerlei Informationen vorliegen, ist eine Diskussion über diesen Punkt wenig ergiebig.

Das zweitschnellste Modell bei der Monolithiierung war das Benzvalen. Die kinetische Erfassung der Dianionisierung scheiterte aber aus zwei Gründen. Erstens sind die ¹H-NMR-Banden so breit, daß nur das Verschwinden des 8H,Li-Signals beobachtet werden konnte. Folgeschwerer aber war die Instabilität von 8H,Li in Lösung. Setzte man wieder 10 Äquiv. BuLi mit einer Lösung von 8H,H in Ether bei Raumtemperatur um, entstand spontan 8H,Li, das vermutlich als Mischaggregat mit BuLi in Lösung bleibt. Mit einer groben Halbwertszeit von 10 Stunden lagerte dieses gelöste 8H,Li in Phenyllithium um. Da für die Dianionisierung ein ähnlicher Zeitbedarf zu erwarten war, standen beide Reaktionen in Konkurrenz miteinander. k-Werte der Bildung von 8Li,Li konnten somit nicht erhalten werden. Die untere Grenze des maximalen Dianionisierungsgrades wurde durch Umsatz mit Trimethylchlorsilan bestimmt. Hierbei bildete sich zu 20% das 1,6-Di(trimethylsilyl)benzvalen 8Sī,Sī (Tab. 7). Setzte man eine Benzvalen-Lösung mit nur 1 - 2 Äquiv. BuLi mit dem Ziel um, die Umlagerung zu Phenyllithium zu favorisieren, fiel 8H,Li fast vollständig aus. Im festen Zustand war aber 8H,Li bezüglich der Umlagerung zu Phenyllithium stabil. Solche Mischungen neigten allerdings zu unvorhersehbarer, explosionsartiger Zersetzung.

Die Geschwindigkeit der Doppellithiierung weiterer Bicyclobutane wurde nicht untersucht.

D.II.3 Zur thermodynamischen Acidität einiger Bicyclobutane

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich durch eine Struktur-Wirkungs-Beziehung rationalisieren. Kleinere Interplanarwinkel, damit erhöhter s-Charakter der C(a)-H-Bindung, gepaart mit induktiven Effekten von Akzeptoren in der Brücke, erhöhen die kinetische Acidität (Kap.D.II.1). Man darf vermuten, daß zumindest in den Fällen, in denen sich die kinetischen Aciditäten deutlich unterscheiden, nicht nur die Aktivierungsenergien der Deprotonierungs-Reaktionen verschieden groß sind. Vielmehr wird sich auch die relative energetische Lage von Edukten und Produkten in dem Sinne ändern, daß schnellere Reaktionen auch exothermer sind. Unter dieser Voraussetzung erwartet man für 9H,H den kleinsten, für 2H,H dagegen den größten pK_s -Wert in Ether.

In der Folge werden Experimente beschrieben, die ein qualitatives Eingrenzen der pK_s -Werte einiger Bicyclobutane gestatten.

Alle Bicyclobutane ließen sich mit BuLi in Ether deprotonieren. Damit war eine obere Schranke der Säurestärke gefunden. Mit Kalium-tert-butylat (KO-t-Bu) in THF bei Raumtemperatur konnte man keine Monoanionen erzeugen. Da eine kinetische Hemmung unwahrscheinlich ist, stellte KO-t-Bu hinsichtlich der Basenstärke eine untere Grenze dar. Der Umsatz der Grundkörper mit LDA in THF ermöglichte eine interessante Differenzierung: 5 Äquiv. LDA lithiierten 9H,H bei Raumtemperatur innerhalb einer Minute vollständig. Bei 8H,H stellte sich in Abhängigkeit von der LDA-Konzentration augenblicklich ein Gleichgewicht mit 8H,Li, LDA und Diisopropylamin ein. Die anderen Bicyclobutane wurden von LDA nicht metalliert.

9H,H besitzt also einen kleineren pK_s -Wert als Diisopropylamin; 8H,H und Diisopropylamin verfügen in THF über sehr ähnliche Säurestärken. 9H,H kommt jetzt auch auf Grund dieser relativen thermodynamischen Aciditäten eine Spitzenposition zu. So läßt sich 9H,H selbst in Hexan von BuLi zu 9H,Li deprotonieren. Als einziges der untersuchten Monoanionen löste sich 9H,Li in reinem HMPT bei Raumtemperatur, ohne das Sol-

vens anzugreifen. 8H,H liegt wieder an zweiter Stelle, gefolgt von den nicht unterscheidbaren restlichen Bicyclobutanen. Auch bei diesen erscheint eine kinetische Hemmung als Ursache der "Nichtdeprotonierbarkeit" unwahrscheinlich.

D.III Aggregationsgrad der Mono- und Dilithiobicyclobutane in Lösung

Einblicke in Bindungsverhältnisse und Aggregationsgrade metallorganischer Verbindungen lassen sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gewinnen. Hierzu wurden bisher drei verschiedene Meßgrößen herangezogen: Chemische Verschiebung, Relaxationszeiten und Spin-Spin-Kopplungen.

Durch Bestimmung chemischer Verschiebungen in ^1H -, ^{13}C - und $^6,7\text{Li}$ -NMR-Spektren erforschte man in erster Linie die Natur der Kohlenstoff-Lithium-Bindung. Hierbei stand die Frage nach Kontakt- oder Solvens-getrennten Ionenpaaren im Vordergrund^(90-92,108-110). Weiterhin wurde relativ häufig die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung festgestellt und so die Energetik intra- und intermolekularer Austauschprozesse untersucht⁽¹¹¹⁾. Brown nutzte Verschiebungen aber auch zur Aufklärung von Strukturen in Lösung. Erkenntnisse an gemischten Aggregaten führten zu seiner "Local-Environment-Hypothesis"^(9, 112,113).

Versuche, Informationen über Aggregationsgrade durch Messung von Relaxationszeiten zu erhalten, führten Fraenkel⁽¹¹⁴⁾, Jackman⁽¹¹⁵⁾ sowie Hartwell und Allerhand⁽¹¹⁶⁾ durch. Halbhöhenbreiten von NMR-Signalen hängen maßgeblich von den jeweiligen Relaxationszeiten ab. So fanden Hartwell und Allerhand, daß in tetrameren Aggregaten meist besonders schmale ^7Li -Signale auftraten. Hierfür wurden kleine Quadrupolkopplungskonstanten, die zu vergleichsweise langen Relaxationszeiten führen, verantwortlich gemacht. Jackman's Ansatz basierte auf der reziproken Abhängigkeit der für ^{13}C -Kerne wichtigen Dipol-Dipol-Relaxationszeit von der sogenannten Korrelationszeit τ_c . τ_c ist ein Maß für die Beweglichkeit der Moleküle in Lösung. Größere Aggregate sind weniger beweglich und besitzen damit größere τ_c .

Werte. Dies führt zu breiteren Banden. Aus seinen Messungen leitete Jackman für Lithioisobutyrophenon eine tetramere Struktur ab.

Beide Methoden zur Aufklärung des Oligomerisierungsgrades stehen aber in neuerer Zeit völlig hinter derjenigen durch Bestimmung der Spin-Spin-Kopplung zurück.

In den Pionierarbeiten von Mc Kever und Waack 1968/69 wurden die ersten ^{13}C - ^7Li -Kopplungen im Lithium-NMR beschrieben^{117,118)}. Die untersuchten Spezies waren das Lithiummethyl-Tetramer in THF und das Lithium-tert-butyl-Tetramer in Cyclohexan. Aus heutiger Sicht erscheinen die Strukturinterpretationen auf Grund der Qualität der Aufspaltungsmuster allerdings etwas gewagt. Erst 1975 gelang Worsfold⁹⁵⁾ ein ^{13}C -NMR-Spektrum von tert-Butyllithium, das eine durch Kopplung verursachte Feinstruktur zeigte.

Eine Ursache für das etwa 10 Jahre lang mäßige Interesse an dieser Methode mag in dem relativ großen Kernquadrupolmoment von ^7Li liegen. Dies führt besonders in unsymmetrischer Umgebung zu einer drastischen Reduktion der Relaxationszeiten, und damit zum Zusammenbruch der Kopplung. Wehrli¹¹⁹⁾ machte 1978 in seiner Arbeit über Spin-Gitter-Relaxation von ^6Li ausdrücklich darauf aufmerksam, daß " das aussergewöhnlich kleine Quadrupolmoment von ^6Li vermuten läßt, daß der Quadrupol-Mechanismus sogar in elektronischer Umgebung niedriger Symmetrie keinen Beitrag zur totalen Relaxations-Geschwindigkeit leistet ". Damit waren aber die Chancen erheblich besser, bei Verwendung von ^6Li statt ^7Li Feinstrukturen durch Kopplung mit ^{13}C -Kernen zu erhalten. Ein weiterer Vorteil von ^6Li , die kleinere Spinquantenzahl $I = 1$, ließ zudem Multiplizitäten geringerer Ordnung erwarten.

Besonders die Arbeitsgruppen von Fraenkel^{114,96,120)} und Seebach^{14, 121)} produzierten in der Folge unter Verwendung von ^6Li eine ganze Palette von Strukturen lithiumorganischer Verbindungen in Lösung. Seebach trieb dabei großen präparativen Aufwand, da er nur ^{13}C -markierte Verbindungen spektroskopierte. Wie die Literatur^{95,120)} und die vorliegende Arbeit zeigen,

ist eine ^{13}C -Markierung bei der Güte der heutigen Spektrometer nur nötig, wenn man "dynamische Hexamere" ¹²¹⁾ erwartet. Aggregate nennt man "dynamisch", wenn die Fluktuation von Aggregats-Teilen schnell ist, bezogen auf die Dauer, die das Erfassen dieses Aggregats durch Messung beansprucht. "Dynamische Hexamere" würden ein 13-Linien-System ergeben. Hier wären enorme Akkumulationszeiten nötig, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis für die kleinsten Multipllett-Linien zu erzielen. Darüber hinaus ist Markierung natürlich bei der Überlagerung von Multipletts ähnlicher Aggregate sinnvoll.

Um aufgelöste Feinstrukturen beobachten zu können, ist das Einfrieren dynamischer Austauschprozesse der Aggregate nötig. Meist reicht hierzu eine Meßtemperatur im Bereich zwischen -40° und -100°C aus.

D.III.1 ^{13}C - ^6Li -Kopplung bei Monolithiobicyclobutanen

Bereits in den ^{13}C -NMR-Spektren der Monolithiobicyclobutane mit natürlicher Lithium-Isotopenverteilung war eine Verbreiterung des C(a)-Signals aufgefallen. Diese wurde zur Identifikation der Position herangezogen (Kap.D.I.2). Als Ursache vermutete man dynamische Prozesse, die bei 32°C noch nicht schnell genug abliefen, um die ^{13}C - ^7Li -Kopplung ganz zu unterdrücken. Diese Überlegung wurde durch Tieftemperatur-Messungen an $2\text{H}, \text{Li}$ in THF bestätigt. Bereits bei -30°C verbreiterte sich das C(a)-Signal so stark, daß es von der Grundlinie schlecht unterscheidbar wurde. Bis zu einer Temperatur von -80°C , bei der die Lösung viskos wurde, konnte aber keine Kopplung mit Feinstruktur beobachtet werden. Die Einflüsse auf die restlichen C-Signale waren vernachlässigbar. So vergrößerte sich die C(b)-Halbhöhenbreite von 1.7 auf 2.8 Hz.

Diese Beobachtung stimulierte dazu, nach der Vorschrift von Seebach ¹⁴⁾ $n\text{-Bu}^6\text{Li}$ herzustellen und damit erzeugte Mononanionen erneut zu spektroskopieren. 3 M Lösungen von $2\text{H}, ^6\text{Li}$ in THF ergaben tatsächlich das in Abb. 19 gezeigte Multipllett einer ^{13}C - ^6Li -Kopplung an C(a). Feinstruktur war schon ab etwa -40°C zu beobachten; das abgebildete, grundlinienge-

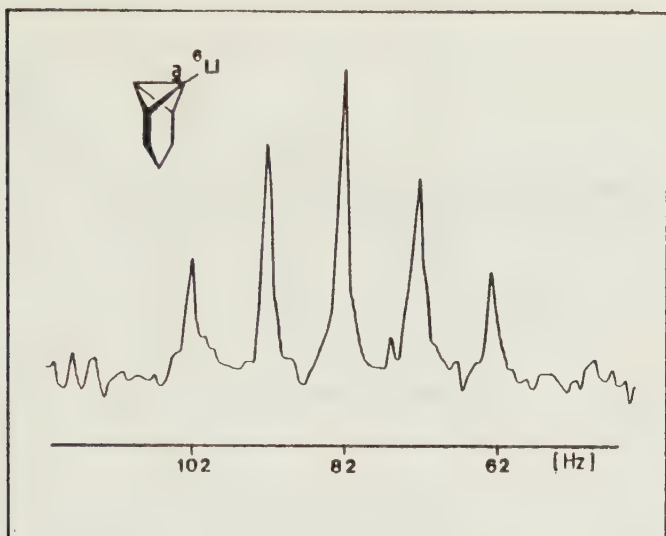


Abb. 19: Aufspaltung des C(a)-Signals von 2H , ^6Li bei -77°C 3 M in THF, durch Kopplung zwischen ^{13}C in natürlicher Häufigkeit und ^6Li . Skala in Hz, Tieffeld von TMS.

trennte Quintett entstand bei -77°C . Das Intensitätsverhältnis liegt wegen der nicht ganz ausreichenden digitalen Auflösung von 0.6 Hz/Pkt nicht exakt bei 1:2:3:2:1.

Welche strukturellen Aussagen läßt dieses Resultat zu?

Das C(a)-Atom betätigt Bindungen zu zwei gleich weit entfernten Lithium-Atomen. Genau dann wird die ^{13}C -Resonanz in ein Quintett der Intensitätsverteilung 1:2:3:2:1 aufgespalten. Eine Bindung zu drei Lithium-Atomen kann ausgeschlossen werden; alle tetra- und hexameren Aggregate kommen somit nicht in Betracht. Die Entscheidung, ob ein dynamisches oder statisches Aggregat vorliegt, kann nicht getroffen werden. Abb. 20 zeigt einige denkbare Oligomere.

Eine Unterscheidung auf der Basis der genannten Fakten ist nicht möglich. Struktur C oder höhere, cyclische Aggregate wä-

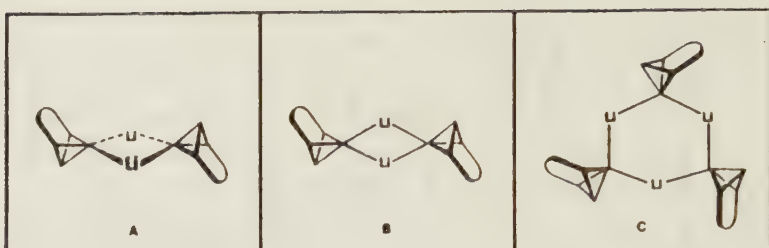


Abb. 20: Einige denkbare Aggregate, die mit dem beobachteten Kopplungsmuster konsistent sind.
Als Arbeitshypothese wird Struktur B favorisiert.

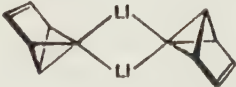
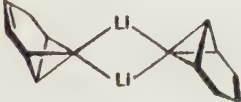
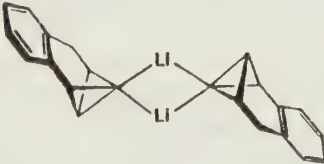
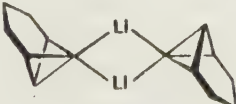
ren nur durch kryoskopische Messungen auszuschliessen. Vor dem Hintergrund der Röntgenstruktur-Analyse des Dimeren $\underline{1H, Li}^{13)}$ ist es sinnvoll, Strukturvorschlag B zu favorisieren. Die Literatur kennt aber Beispiele unterschiedlicher Struktur im festen und gelösten Zustand¹²²⁾. Wir kommen auf diesen Punkt im Rahmen dieser Arbeit noch zurück.

Analoge Messungen wurden auch an $\underline{5H, ^6Li, ^8H, ^6Li}$ und $\underline{11H, ^6Li}$ vorgenommen. Damit sollten Konstitutionseinflüsse auf den Aggregationsgrad festgestellt werden. Sogar bei den diastereomeren Dimeren von $\underline{5H, ^6Li}$ und $\underline{11H, ^6Li}$ erhielt man wieder Quintetts mit einer $^{13}C-^6Li$ -Kopplungskonstante von etwa 10 Hz. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Daten anderer Dimere¹³⁾ und scheint nicht sonderlich von der Konstitution der monomeren Bestandteile abzuhängen. Tab. 14 faßt die gefundenen Resultate zusammen.

Der Aggregationsgrad hängt also weder vom Interplanarwinkel noch von Einflüssen olefinischer Zentren in der Brücke ab. Eine Verallgemeinerung auf alle denkbaren Bicyclobutane liegt nahe.

In den Dimeren dürften die Lithium-Atome jeweils mit zwei Solvens-Molekülen koordiniert sein. Es gibt kaum Beispiele für Lithium mit einer Koordinationszahl kleiner 4¹²³⁾.

Tab. 14: Postulierte Strukturen verschiedener Monolithio-bicyclobutane; ca. 3 M in THF. Das erste Auftreten von Kopplungs-Feinstruktur beobachtet man bei den angegebenen Temperaturen. Basisliniengetrennte Multipletts erhält man meist bei 15° tieferer Temperatur. Die digitale Auflösung liegt zwischen 0.4 und 0.6 Hz/Pkt.

STRUKTUREN	$J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	TEMP.(°C)
	9.6	-60
	10.3	-45
	9.4	-45
	10.1	-40

D.III.2 Beobachtungen am Rande

Die Hauptinformation der im letzten Kapitel diskutierten NMR-Spektren erhält man aus der Multiplizität des Kopplungsmusters. Hieraus lassen sich einfach Rückschlüsse auf den Oligomerisierungsgrad ziehen. Man erkennt den großen Vorteil der Spin-Spin-Kopplungs-Methode; es sind kaum NMR-Kenntnisse nötig, um trotzdem rasch zu zuverlässigen Aussagen zu gelangen.

Als nicht uninteressanter Nebeneffekt wird die Natur der Kohlenstoff-Lithium-Bindung durch die Kopplungs-Experimente beleuchtet. Zwei Tatsachen sollte man sich noch einmal vergegenwärtigen:

- 1) Es tritt Kopplung auf,
- 2) die chemische Verschiebung der lithiierten C-Atome variiert nicht signifikant mit der Temperatur.

Das Auftreten von Kopplung in THF-Lösung ist mit der Vorstellung einer Kontaktionenpaar-Bindung unvereinbar. Es muß vielmehr überall zwischen den Kernen Elektronendichte vorhanden sein; nur über Bindungen kann skalare Kopplung entstehen. Demzufolge ist die Kohlenstoff-Lithium-Bindung im zeitlichen Mittel von homöopolarem Typ, natürlich etwas polarisiert. Da im Temperaturbereich von -80° bis $+60^{\circ}\text{C}$ die chemische Verschiebung der Position C(a) von 2H,Li praktisch konstant bleibt, darf man extrapolieren, daß auch deutlich höhere Temperatur nicht zu einem grundlegenden Wechsel des Bindungstyps führt. Die dynamischen Prozesse lassen, wieder im zeitlichen Mittel, den Kohlenstoff-Lithium-Abstand unverändert.

Weiter oben wurde auf die Möglichkeit unterschiedlicher Aggregationsgrade in Lösung und in fester Phase aufmerksam gemacht. Beim Reinigen von 2H,Li für eine Röntgenstrukturanalyse wurde aus Ether umkristallisiert. Löste man die so erhaltenen Kristalle in $[\text{D}_8]\text{THF}$, konnte keine Spur von Ether im ^1H -NMR-Spektrum gefunden werden. Es darf als sicher angenommen werden, daß dimere Strukturen auch im Kristall nur mit vier Liganden am Lithium vorkommen. Damit besitzt 2H,Li im Kristall einen höheren Aggregationsgrad als in Lösung.

Zu den Beobachtungen am Rande zählt auch die Solvens-Ab-

hängigkeit der dynamischen Prozesse. In THF waren bei allen Monolithiobicyclobutanen die Signale von C(a) bei 32°C nur leicht verbreitert. Verwendete man statt dessen Ether als Solvens, war dieses Signal in 9H,Li und 2H,Li nicht mehr zu finden; die Signale aller anderen C-Atome waren dagegen vorhanden. Die schlechtere Donorqualität von Ether sollte zu einer Stärkung der Kohlenstoff-Lithium-Bindung und damit zu verlangsamter Dynamik bzw. verstärkter Kopplung führen. Hiermit ließe sich ein "Verschwinden" der C(a)-Signale durch starke Verbreiterung verstehen. Tatsächlich trat bei Verwendung von ^6Li das C(a)-Signal von 2H, ^6Li bei -20°C als immer noch relativ breite, unstrukturierte Bande auf.

Dieser Argumentation folgend, würde man in HMPT als einem vorzüglichen Donor-Solvens scharfe C(a)-Signale erwarten. In HMPT konnte wegen seiner geringen Basizität nur 9H,Li gemessen werden. Hier zeigte sich aber nicht der erwartete Effekt. Signale der C(a)- und C(b)-Position traten gar nicht auf, diejenigen von (c) und C(e) mit Δ -Werten von ca. 8 bzw. 13 Hz.

Mit den jetzt vermehrten Kenntnissen über die räumliche Anordnung der beiden Lithium-Atome zum Brückenkopf soll noch einmal auf die $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Tab. 8 zurückgekommen werden. An den olefinischen bzw. aromatischen Positionen e und f waren deutliche Tieffeldeffekte aufgetreten (Nr.2,7,8,10,11). Dage-

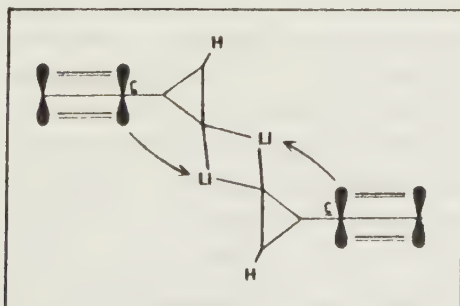


Abb. 21: Das dimere Aggregat von 9H,Li im Querschnitt. Illustration zur Hypothese, daß Elektronendichte aus Position e in leere p-Orbitale am Lithium abfließt.

gen zeigten die C-Atome e und f der gesättigten Grundkörper keine Veränderungen. Abb. 21 gibt das dimere Aggregat von 9H, Li im Querschnitt wieder. Diese Skizze soll andeuten, daß durch die dimere Struktur ein Lithium-Atom dem π -System des Aromaten relativ nahe kommt. Dadurch wäre ein Abfließen von Elektronendichte aus den p-Orbitalen der Kohlenstoff-Atome e und f in leere p-Orbitale des Lithiums denkbar. Dies sollte einen Tieffeld-Shift dieser Positionen im ^{13}C -NMR bewirken.

D.III.3 Struktur der "Dianionen" in Lösung

In der Einführung zu Kap. D zeigt Schema 12 das Hauptmotiv, sich mit der Herstellung von 1,2-Dianionen zu befassen: Die Verwirklichung einer Strategie zur Propellan-Synthese. Die Realisierung dieses Ziels verlangt, daß Dilithiobicyclobutane in Lösung im wesentlichen monomer vorliegen. Nur so sollten sich intermolekulare Ringschlüsse vermeiden lassen.

Die ^1H - und insbesondere die ^{13}C -NMR-Signale der "Dianionen" waren als ungewöhnlich breit und unstrukturiert aufgefallen (Kap.D.I.2). Es lag nahe, als Ursache hierfür starke Vernetzung der Dianionen untereinander zu vermuten. Das Auftreten vieler, sehr ähnlicher Aggregate würde zu breiten Signalen führen. Prinzipiell könnte man aber auch im Koaleszenzbereich befindliche dynamische Prozesse sowie Spin-Spin-Kopplung verantwortlich machen. Es gelang zu zeigen, daß diese beiden Möglichkeiten keine wesentlichen Beiträge zur Linienbreite leisten können. Als wohl repräsentatives Modell wurde für die folgenden Untersuchungen 9Li, Li herangezogen.

Intramolekulare Austauschprozesse sind temperatur-, intermolekulare darüber hinaus auch konzentrationsabhängig. Große Variation von Meßtemperatur und Konzentration der Lösung sollte eine Entscheidung ermöglichen. Im Rahmen der meßtechnischen Möglichkeiten wurde die Temperatur zwischen -50°C und $+70^\circ\text{C}$ und die Konzentration von 9Li, Li zwischen 2.2 M und 0.4 M variiert. Da keine signifikante Veränderung der Halbhöhenbreiten der Signale festgestellt werden konnte, kommt dynamischen Prozessen keine entscheidende Bedeutung zu.

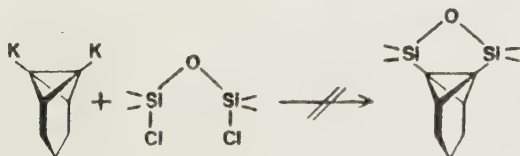
Wie aus den Messungen an Monoanionen hervorging, nimmt die Kopplung zwischen ^{13}C und ^6Li bzw. ^7Li bereits in β -Stellung auf praktisch Null ab. Selbst wenn man Dilithio-Verbindungen Besonderheiten konzidiert, läßt sich eine Halbwertsbreite der entferntesten aromatischen ^{13}C -Signale von ca. 25 Hz nicht mit Spin-Spin-Kopplung erklären. Erwartungsgemäß ergab $\underline{^9\text{Li}, ^6\text{Li}}$ keine schmalere Signale.

Demzufolge liegt $\underline{^9\text{Li}, ^6\text{Li}}$ in vielen Aggregaten verschiedener Größe vor. Jeder Aggregationsgrad bewirkt geringfügig andere chemische Verschiebungen. Entsprechend ihrer statistischen Verteilung resultieren breite Signale. Eventuelle Austauschprozesse zwischen diesen Strukturen würden keine zusätzliche Verbreiterung bewirken und blieben unentdeckt.

Leider scheiterten alle Bemühungen, $\underline{^9\text{Li}, ^6\text{Li}}$ zu entoligomerisieren. Sukzessive Zugabe von TMEDA oder KO-t-Bu zu THF-Lösungen von $\underline{^9\text{Li}, ^6\text{Li}}$ zeigten überhaupt keinen Effekt. Selbst das sehr stark komplexierende HMPT, mit dem schon erfolgreich Einfluß auf die Kohlenstoff-Lithium-Bindung genommen worden war (108), führte zu keinem Durchbruch. Beim Einbringen von HMPT zu einer etherischen Lösung von $\underline{^9\text{Li}, ^6\text{Li}}$ beobachtete man zwar einen Hochfeld-Shift der aromatischen Protonen, aber kein Auftreten eines AA'BB'-Kopplungsmusters.

Auch Überlegungen, die Aggregation der Dilithio-Verbindungen von vornherein zu verhindern, führten nicht zum Erfolg. Stellte man $\underline{^9\text{Li}, ^6\text{Li}}$ mit großen Überschüssen BuLi her, um Mischkomplexe mit BuLi direkt im Anschluß an die Deprotonierung zu erzwingen, ergab sich das bekannte Bild: breite Linien.

In diesem Zusammenhang ist ein Versuch von Butkowsky¹²⁴⁾ erwähnenswert, der die Notwendigkeit zur Monomerisierung unterstreicht. Auf unabhängigem Wege wurde das Propellan 50

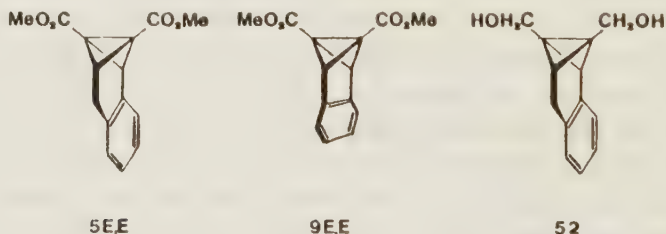


hergestellt und vollständig charakterisiert. Setzte man 2II,II mit zwei Äquiv. BuLi/KO-t-Bu in Hexan um, konnte durch Aufarbeiten mit Trimethylchlorsilan ein Dianionisierungsgrad von etwa 50% nachgewiesen werden. Verwendete man nun statt Mono-elektrophilen Teilchen das Siloxan 51, ließ sich nur polymeres Material und keine Spur von 50 feststellen.

D:III.4 Kleine, "präparative" Schlußbemerkung

Auf drei präparative Gesichtspunkte, die sich im Laufe der Arbeiten zu Kap.D ergaben, soll abschließend hingewiesen werden.

Das synthetische Potential der neuen Dilithiobicyclobutane konnte, wie beschrieben, bisher kaum genutzt werden. Neben den weniger interessanten Bis-Silylierungs-Produkten (Tab. 7) gelang die Herstellung der synthetisch reizvolleren Verbindungen 5E,E, 9E,E und 52, die auf anderem Wege nicht leicht zugänglich sein sollten. Die Ausbeuten dieser Einschnitt-Reak-



tionen mit Chlorameisensäure-methylester bzw. Formaldehyd lagen allerdings nur bei 9 - 12%.

Auf die etwas problematische Handhabung von 8II,Li wurde schon hingewiesen. Im Zuge der kinetischen Untersuchungen war aufgefallen, daß gelöstes 8II,Li nicht zu unvorhersehbarer, explosionsartiger Zersetzung neigt. Dies kann man in einigen Fällen in der präparativen Praxis nutzen. Erzeugt man 8II,Li mit ca. drei Äquiv. BuLi, bleibt es weitgehend in Lösung; eine Funktionalisierung mit monofunktionellen Elektrophilen ist trotzdem möglich. Dies setzt natürlich voraus, daß die Umsetzung im Anschluß an die Lithiierung erfolgt, da sonst Stör-

reaktionen an Bedeutung gewinnen. Gerechnet werden muß mit beginnender Zweitmetallierung und Umlagerung zu Phenyllithium.

Zur Herstellung monofunktioneller Naphthvalene ist eine teilweise Dianionisierung von 9H,H nicht wünschenswert. Da das Einhalten einer exakten 1:1-Stöchiometrie von 9H,H und BuLi nicht einfach möglich ist, kann der Einsatz von LDA statt BuLi sinnvoll sein. Überschüsse an LDA führen nicht zur doppelten Deprotonierung und dürften die meisten Funktionalisierungs-Reaktionen nicht beeinträchtigen.

EXPERIMENTELLER TEIL

E Allgemeines

E.1 Analytik

E.1.1 NMR-Messungen

Zur Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Geräte A 60 und XL 100 (Varian), WP 80 CW, WP 80 FT und WP 200 (Bruker) sowie FX 90 (Jeol). Die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als innerem Standard. Die Aufnahme der Spektren erfolgte zwischen -123° und $+70^\circ\text{C}$; im Normalfall, wenn nicht anders angegeben, bei $+32^\circ\text{C}$. Die Temperatur im Probenkopf wurde mit einem Thermo-Widerstand oder einem Spezialthermometer gemessen und im Anschluß an jede Messung kontrolliert. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung erreichte $\pm 1^\circ$, wie Vergleichsmessungen ergaben.

Die 80 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einer Spektrenbreite zwischen 3600 und 5000 Hz aufgenommen. Die Aquisitionszeiten lagen demzufolge zwischen 2.26 und 1.64 s, die digitale Auflösung zwischen 0.4 und 0.6 Hz/Pkt. Die Pulsweite betrug $3\ \mu\text{s}$, der Puls-Delay 0 bzw. 2 s. Protonengekoppelte Spektren wurden mit der "gated decoupling"-Technik aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel sind jeweils angegeben.

E.1.2 Massenspektren, C,H-Analysen

Die Massenspektren wurden auf dem Spektrometer MS 902 (Hersteller AEI, Manchester) registriert; relative Intensitäten (in %) in Klammern, M^+ (Molekülpeak).

Die C,H-Analysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

E.II Lösungsmittel, Arbeitsweise, Sicherheitsvorkehrungen

Die Lösungsmittel reinigte man nach den Vorschriften von Bunge und Weissbarger¹²⁵⁾. Wasserfreie Solventien wurden unter Reinstickstoff gehandhabt. Bei Verwendung als NMR-Solventien für Lithium-Alkyle destillierte man direkt vor der Verwendung THF, [D₈]THF und Ether von Lithiumaluminiumhydrid sowie HMPT von BuLi ab.

Glaswaren, Spritzen, Nadeln usw., die für Metallierungen benützt werden sollten, heizte man bei 80°C im Trockenschrank aus. Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Lithium-Alkylen oder Isolierung derselben, wurden alle Gerätschaften im Hochvakuum mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt.

Alle Experimente mit Derivaten von Benzvalen sowie größeren Mengen (1 - 3 g) pulverförmiger Lithium-Alkyle wurden hinter Sicherheits-Glasscheiben mit Lederhandschuhen durchgeführt.

E.III Synthese der Grundkörper und einiger Reagenzien

Die Herstellung der Bicyclobutane Benzo[c]tricyclo[4.1.0.^{02,7}]hept-3-en (5H,H)²⁵⁾, Tricyclo[3.1.0.^{02,6}]hexan (6H,H)²⁸⁾, Tetracyclo[4.1.0.^{02,4}.^{03,5}]heptan (7H,H)²⁹⁾, Tricyclo[3.1.0.^{02,6}]hex-3-en (8H,H)⁶²⁾, Benzo[c]tricyclo[3.1.0.^{02,6}]hex-3-en (9H,H)⁶²⁾ und Tricyclo[4.1.0.^{02,7}]hept-3-en (11H,H)¹²⁶⁾ erfolgte entsprechend den Literaturangaben.

Kleinere Variationen wurden nur bei der Synthese von 8H,H vorgenommen. Die Autoren kondensierten den als Lösungsmittel benötigten Dimethylether aus einer Vorrats-Stahlflasche in das Reaktionsgefäß. Diese langwierige Prozedur ließ sich ohne Ausbeuteverluste deutlich abkürzen, indem man den Ether direkt in das Gefäß umschüttete. Statt des angegebenen Methyllithiums verwendete man als Base BuLi (Metallgesellschaft AG, Frankfurt).

Substanzproben von Tricyclo[4.1.0.^{02,7}]heptan (2H,H) wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt¹²⁷⁾.

Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) wurden nach Lit.²⁰⁾, Trimethylisindol (THI) nach Lit.¹²⁸⁾ und Diphenylisobenzofuran (DBF) nach

Lit. ¹²⁹⁾ synthetisiert.

E.IV Entfernung störender Begleitsubstanzen von 8H,H und 9H,H

Die meisten Bicyclobutane fielen in ausreichender Reinheit an. Sie enthielten insbesondere keine CH-aciden Verunreinigungen und konnten direkt zu Funktionalisierungen eingesetzt werden. Die Zusammensetzung des Rohmaterials bei der Herstellung von 8H,H und 9H,H erforderte allerdings Maßnahmen zur Entfernung von Begleitsubstanzen.

So waren etherische Lösungen von 8H,H durchwegs mit schwankenden Gehalten an Methylenchlorid verunreinigt. Dadurch war zwar die Reduktion von 8H,H zu 6H,H ²⁸⁾ nicht beeinträchtigt, die Erzeugung von 8H,Li, durch Reaktion zwischen Methylenchlorid und BuLi dagegen ganz entscheidend. Abhilfe konnte aber leicht geschaffen werden. Arbeitete man nämlich von vornherein mit Methylenchlorid in 30-proz. Unterschuß, ließ sich das Auftreten dieser aciden Komponente völlig unterdrücken. Die durchschnittliche Ausbeute eines Literaturansatzes sank dadurch allerdings auf etwa 9 g (18%).

Bei der Synthese von Benzvalen entstand zu etwa 10% Benzol ⁶²⁾. Dieses Nebenprodukt störte keine Umsetzung und wurde deshalb nicht entfernt. Gelegentlich ließ es sich als ¹H-NMR-Integrations-Standard gut nutzen. Bei der Synthese von Naphthalen entstand das entsprechende Konstitutions-Isomer Naphthalin (53) als Hauptprodukt. Da die Rohansätze zudem immer unverbrauchtes Inden enthielten, mußten hier erheblich aufwendigere Anreicherungs-Prozeduren durchgeführt werden.

Durch Destillation im Hochvak. (Bad 50°C) trennte man von polymeren Anteilen ab und bestimmte mittels ¹H-NMR-Integration das Verhältnis der Komponenten 53, Inden und 9H,H zu 8:1:1. Mehrmaliges Auskristallisieren von 53 aus einer etherischen Lösung bei -30°C führte zur Verbesserung des Verhältnisses auf etwa 1:1:1. Der größte Teil des Indens konnte durch sorgfältige Destillation (12 Torr, Bad bis 85°C) über eine kurze Vigreuxkolonne abgetrennt werden. Nach genauer ¹H-NMR-spektroskopischer Bestimmung des erhaltenen Verhältnisses, löste man

die Produktmischung in Hexan und setzte das verbliebene Inden mit exakt einem Äquiv. BuLi zu Indenyllithium um. Dieses Salz verblieb bei einer anschließenden Hochvakuum-Destillation (Bad bis 50°C) im Rückstand.

Für viele Zwecke war das im Destillat erhaltene Zweikomponenten-Gemisch aus 53 und 9H,H ausreichend arm an 53. Die Funktionalisierungen an 9H,H konnten problemlos neben 53 durchgeführt werden. Dieses entfernte man im Anschluß an die Derivatisierungen durch Destillation oder Kristallisation. Einzelne NMR-spektroskopische Untersuchungen an 9H,Li und 9Li,Li erforderten aber reines Naphthvalen.

Zur restlosen Entfernung von 53 löste man das Gemisch in Hexan und lithifizierte 9H,H mit einem Äquiv. BuLi zu schwerlöslichem 9H,Li. Abfritten dieser Suspension und Waschen des Rückstandes mit Hexan erbrachte leicht gelbliches, pulverförmiges 9H,Li. Durch vorsichtige Hydrolyse des in Hexan aufgeschlämmten " Anions " mit Methanol gelangte man zu NMR-spektroskopisch reinem 9H,H.

Von Naphthalin befreites und nicht durch Ether komplexiertes 9H,Li ist extrem selbstentzündlich. Kleinste Spuren von Sauerstoff führen zu restlosem Verglühen des Pulvers unter Gasentwicklung, die einen explosionsartigen Ablauf bewirkt. Diese Methode der Reindarstellung von 9H,H wurde deshalb aus Sicherheitsgründen auf 3.0 g beschränkt.

Begnügte man sich mit der ersten Reinheitsstufe, erhielt man 9H,H bei einem Literaturansatz zu etwa 5% (4.1 g); durch die vollständige Reingewinnung sank die Ausbeute auf etwa 3% (2.5 g).

F.1 Derivate von 5H,H, 6H,H und 7H,H als Vorstufen zur Erzeugung der Dehydrobicyclobutane

1. Benzo[c]-1-chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (5H,Cl)
 20.0 g (140.6 mmol) 5H,H in 100 ml Ether wurden innerhalb von 24 h bei Raumtemp. mit 100 ml einer 1.5 N Lösung von BuLi (150 mmol) in Ether zum Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1-yllithium (5H,Li)metalliert, das sich teilweise als tiefviolette, ölige Kristallmasse abgeschieden hatte. Durch Zusatz von 50 ml THF wurde das ausgefallene Material gelöst, die grünschwarze Lösung in einen Tropftrichter transferiert und unter Rühren und Eisbadkühlung zügig zu einer Lösung aus 27.7 g (145 mmol) 4-Tolylsulfonylchlorid in 100 ml Ether getropft, so daß der Ether gerade nicht siedete. Nach 30 min wurde wäßrig aufgearbeitet. Das aus der organischen Phase nach dem Entfernen des Ethers erhaltene Rohöl wurde im Kugelrohr bei 0.001 Torr destilliert. Die zwischen 40-70°C (Ofentemp.) übergegangene Fraktion wurde erneut über eine kurze Vigreux-Kolonnen gereinigt. Zwischen 40-42°C/0.001 Torr isolierte man 12.7 g (51%) farbloses, flüssiges 5H,Cl, das laut ¹H-NMR-Spektrum 3% 4-Tolylsulfonylchlorid enthält.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.38 (t, J = 3.0 Hz; 1 H, 7-H), 2.77 (enges m; 2 H, 5-H₂), 3.00 (m; 1 H, 6-H), 3.30 (dd, J = 3.0 Hz; 1 H, 2-H), 6.87-7.14 (m; 4 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.70 (d; C-7), 23.46 (t; C-5), 33.36 (s; C-1), 42.96 (d; C-6), 46.03 (d; C-6), 46.03 (d; C-2), 120.58, 126.43, 126.51, 127.85, 130.15, 134.91 (Aromaten-C). - MS (70 eV):

C₁₁H₉³⁵Cl Ber. 176.039 Gef. 176.038

2. Benzo[c]-1-bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (5H,Br)
 10.0 g (70.3 mmol) 5H,H in 50 ml Ether wurden mit 75 mmol BuLi, wie unter F.I.1 beschrieben, zu 5H,Li metalliert und mit 18.0 g (76.6 mmol) 4-Tolylsulfonylbromid zur Reaktion gebracht. Die oben angegebene Aufarbeitung lieferte 4.50 g (29%) 5H,Br als blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 55°C (Bad)/0.001 Torr. Ein zweiter Ansatz gleicher Größe führte zu 5.00 g (32%)

5H, Br.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.28 (t, J = 3.0 Hz; 1 H, 7-H), 2.64 (m; 2 H, 5-H₂), 2.95 (m; 1 H, 6-H), 3.21 (m; 1 H, 6-H), 7.00 (m; 4 H, Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.06 (d; C-7), 19.63 (s; C-1), 23.47 (t; C-5), 44.07 (d; C-6), 47.07 (d; C-2), 125.82, 126.73 (Signal von 2 C-Atomen), 128.03 (3 d; Aromaten-C), 130.15, 135.12 (2 s; Aromaten-C). - MS (70 eV): m/e = 222, 220 (M^+ , 15), 141 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_9^{79}\text{Br}$ Ber. 219.9887 Gef. 219.988 (MS)

3. Benzo[c]-7-bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1-yl-trimethylsilan (5Br, $\overline{\text{Si}}$)

a. Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1-yl-trimethylsilan (5H, $\overline{\text{Si}}$)

1.00 g (7.03 mmol) 5H, H in 5 ml Ether wurden bei Raumtemp. mit 4.7 ml einer 1.50 N Lösung von BuLi (7.05 mmol) in Ether innerhalb von 4 h zu 5H, Li metallisiert. Die dunkelrote Mischung wurde dann mit 800 mg (7.36 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 ml Ether versetzt und nach 30 min mit 2 N Natronlauge aufgearbeitet. Destillation des aus der organischen Phase erhaltenen Rohöls erbrachte 1.17 g (78%) farbloses, flüssiges 5H, $\overline{\text{Si}}$ vom Sdp. 85°C (Bad)/0.003 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.08 (s; 9 H, CH₃), 1.89 (t, J = 2.7 Hz; 1 H, 7-H), 2.38 (enges m; 1 H, 6-H), 2.63 (m; 3 H, 2-H, 5-H₂), 6.77-7.09 (m; 4 H, Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -2.00 (q; CH₃), 1.30 (s; C-1), 10.72 (d; C-7), 24.66 (t; C-5), 38.44 (d; C-6), 42.40 (d; C-2), 125.25, 125.40, 126.03, 127.55 (4 d; Aromaten-C), 130.67, 138.75 (2 s; Aromaten-C).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Si}$ (214.4) Ber. C 79.43 H 8.46
Gef. C 79.60 H 8.33

b. 5Br, $\overline{\text{Si}}$

1.00 g (4.66 mmol) 5H, $\overline{\text{Si}}$ in 5ml Ether wurden unter Rühren bei Raumtemp. mit 3.2 ml einer 1.5 N Lösung von BuLi (4.80 mmol) in Ether innerhalb von 30 h zum dunkelroten 7-Trime-

thylsilyl-benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1-yllithium (5Li, Si) metalliert. Anschließend wurde die Suspension mit 1.10 g (4.67 mmol) 4-Tolylsulfonylbromid versetzt. Nach wäßrigem Aufarbeiten lieferte das aus der organischen Phase erhaltene Rohöl, das im Hochvak. von allen flüchtigen Anteilen befreit worden war, beim Auflösen in Pentan und Abkühlen auf -78°C 0.55 g (40%) farbloses 5Br, Si vom Schmp. 65°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.15 (s; 9 H, CH₃), 2.75 (m; 3 H, 5-H₂, 6-H), 3.07 (d, J = 4.0 Hz; 1 H, 2-H), 6.75-7.08 (m; 4 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.00 (q; CH₃), 8.91 (s; C-1), 23.81 (t; C-5), 31.83 (s; C-7), 45.65 (d; C-6), 48.89 (d; C-2), 125.67, 126.40, 126.64, 127.73 (4 d; Aromaten-C), 130.06, 135.73 (2 s; Aromaten-C).

C ₁₄ H ₁₇ BrSi (293.3)	Ber.	C	57.33	H	5.84
	Gef.	C	57.64	H	5.93

4. 6-Bromtricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl-trimethylsilan
(6Br, Si)

a. Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl-trimethylsilan (6H, Si)

5.40 g (67.4 mmol) 6H, H in 20 ml Ether wurden innerhalb 6 h mit 67.7 mmol BuLi in 30 ml Ether zu Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yllithium (6H, Li) metalliert. Zur entstandenen Suspension von 6H, Li tropfte man unter Rühren und bei Eisbadkühlung 7.32 g (67.4 mmol) Chlortrimethylsilan und rührte die Mischung 1 h bei Raumtemp.. Nach Zusatz von 100 ml 2 N Natronlauge wurde der organische Anteil abgetrennt und nach Trocknen über Magnesiumsulfat vom Lösungsmittel befreit. Die fraktionierende Dest. des öligen Rückstandes über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne lieferte 5.54 g (54%) 6H, Si als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 83°C/100 Torr. Ein zweiter, identischer Versuch erbrachte 45% an 6H, Si.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.04 (s; 9 H, CH₃), 1.26 (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 1.65 (s; 1 H, 6-H), 1.90 (s; 2 H, 2-H, 5-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.09 (q; CH₃), -0.73 (s; C-1), 9.54 (d; C-6), 25.84 (m; C-3, C-4), 36.95 (d; C-2, C-5). - MS (70 eV): m/e = 152 (M⁺, 4), 137 (30), 73 (100).

$C_9H_{16}Si$ (152.3)	Ber.	C	70.97	H	10.59
	Gef.	C	70.81	H	10.23

b. 6Br, Si

8.65 g (56.8 mmol) 6H, Si wurden bei Raumtemp. in 60 ml Ether innerhalb von 20 h mit 63.0 mmol BuLi zu 6-Trimethylsilyltri-cyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl-lithium (6Li, Si) metalliert, die entstandene Suspension in einen Tropftrichter übergeführt und rasch unter Rühren und Eisbadkühlung zu einer Lösung von 14.0 g (59.5 mmol) 4-Tolylsulfonylbromid in 100 ml Ether zugegeben. Nach einer h arbeitete man wäbrig auf und destillierte nach Entfernen des Solvens den organischen Anteil über eine 8-cm-Vigreux-Kolonnen. Zwischen 67° und 73°C/12 Torr gingen 4.07 g (31%) 6Br, Si als farblose Flüssigkeit über, die gemäß dem ¹H-NMR-Spektrum geringe Mengen an 4-Tolylsulfonylbromid enthielt. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.11 (s; 9 H, CH₃), 1.39 (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.28 (s; 2 H, 2-H, 5-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -4.27 (q; CH₃), 8.06 (s; C-6), 25.93 (m; C-3, C-4), 32.23 (s; C-1), 44.68 (d; C-2, C-5). - MS (70 eV): m/e = 232, 230 (M⁺, 1), 139, 137 (9), 88 (100).

Der C-Wert der Verbrennungsanalyse war um 1.90% zu hoch.

5. trans- und cis-3-Chlortetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (t- und c-7H, Cl)

2.00 g (21.7 mmol) 7H, H wurden in 25 ml Ether mit 21.8 mmol BuLi unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 5 h zu einem Gemisch aus trans- und cis-Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]hept-3-yl-lithium (t- und c-7H, Li) metalliert. Man kühlte die Lösung auf -78°C, versetzte sie mit 4.14 g (21.7 mmol) 4-Tolylsulfonylchlorid, ließ den Kolbeninhalt unter Rühren während 1 h auf Raumtemp. kommen und arbeitete wäbrig auf. Die organische Phase lieferte nach Entfernen des Ethers bei der Dest. über eine kurze Vigreux-Kolonnen 1.50 g (55%) einer laut ¹H-NMR-Spektroskopie 3:1-Mischung aus t und c-7H, Cl als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 38°C (Bad)/12 Torr. Ein zweiter Ansatz gleicher Größe erbrachte 1.75 g (64%) identisches Gemisch. Beider fraktionie-

renden Dest. des Gemisches über eine Mikrospaltröhre-Kolonne, die zusammen mit Destillationskolben und -vorlage sorgfältig gereinigt und mit verdünnter Ammoniaklösung gespült worden war, wurden Fraktionen erhalten, deren t- : c-7H,Cl-Verhältnis zwischen 1:1 und 10:1 lag und die zwischen 45-48°C (Bad)/23 Torr siedeten. c-7H,Cl ist leichter flüchtig als t-7H,Cl. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten der Komponenten stammen aus Spektren von Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung. Massenspektrum und Analyse wurden von der 3:1-Mischung des ersten Ansatzes angefertigt.

t-7H,Cl: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.28-0.47 (m; 2 H, 7-H₂), 1.14-1.38 (m; 2 H, 1-H, 6-H), 2.08 (t, J = 3.0 Hz; 1 H, 4-H), 2.45-2.60 (m; 2 H, 2-H, 5-H). - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 3.73 (d; C-4), 13.57 (t; C-7), 16.30 (d; C-1, C-6), 45.25 (d; C-2, C-5), 49.95 (s; C-3).

c-7H,Cl: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.55-0.70 (m; 2 H, 7-H₂), 1.14-1.38 (m; 2 H, 1-H, 6-H), 2.45-2.60 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 3.01-3.13 (m; 1 H, 4-H). - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 19.36 (t; C-7), 19.75 (d; C-1, C-6), 31.04 (s; C-3), 32.71 (d; C-4), 44.04 (d; C-2, C-5). MS (70 eV): m/e = 126 (M⁺, 10), 125 (13), 73 (100).

C ₇ H ₇ Cl (126.6)	Ber.	C 66.42	H 5.57
	Gef.	C 66.65	H 5.81

F.II Erzeugung und Folgereaktionen der Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate 5e,e, 6e,e und 7e,e

1. Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hepta-1(7),3-dien (5e,e)
- a. cis- und trans-Dibenzo[d,i]-1,9-diphenyl-12-oxapentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodeca-4,10-dien (14c und 14 t) aus 5H,Cl:

Zu einer Mischung aus 25.5 mmol LTMP und 3.22 g (11.9mmol) DBF in 40 ml THF im -50°C-Bad tropfte man unter Rühren 3.00 g (17.0 mmol) 5H,Cl in 20 ml THF. Man ließ den Kolbeninhalt langsam Raumtemp. erreichen, zog das Solvens im Vak. ab und arbeitete mit Wasser und Ether auf. Das nach dem Entfernen des Ethers aus der organischen Phase erhaltene Rohmaterial wurde im Hochvak.

(Bad bis 50°C/0.001 Torr) von allen flüchtigen Anteilen befreit, in 5.0 ml CCl_4 gelöst, mit einer gewogenen Menge Methylenchlorid als internem Integrationsstandard versetzt und durch ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Gesamtausbeute an 14c und t ergab sich zu 39%, das 14c:t-Verhältnis wurde zu 1.1:1.0 bestimmt. Als Meßbanden dienten das Signal des 3-H von 14c bei $\delta = 4.82$ und das des 7-H von 14t bei $\delta = 4.50$.

Aus den vereinigten Lösungen des Rohmaterials wurde das CCl_4 abgezogen und der Rückstand mehrmals aus Acetonitril gereinigt, wobei 14c nach der letzten Operation als feinkörnige, nahezu farblose Kristallmasse vom Schmp. 165°C anfiel.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.80$ (enges m; 3 H, 6- H_2 , 7-H), 4.82 (d, $J = 4.5$ Hz; 1 H, 3-H), 6.90-7.90 (m; 18 H, Aromaten-H). -

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 28.87$ (t; C-6), 32.92 (s; C-2, C-8), 60.28 (d; C-3), 70.09 (d; C-7), 93.44 (s; C-1, C-9), 120.83, 125.76, 126.37, 126.70, 127.24, 128.12, 128.36, 128.88 (8 von 9 erwarteten d; Aromaten-C), 131.51, 136.24, 136.51, 145.90 (4s; Aromaten-C). - MS (70 eV): $m/e = 410$ (M^+ , 20), 304 (100).

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (410.5)	Ber.	C	90.70	H	5.40
	Gef.	C	90.50	H	5.60

Aus den Mutterlaugen ließen sich 14c/t-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung gewinnen, aus denen die ^1H -NMR-Daten von 14t erhalten wurden.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.05$ (m; 3 H, 3-H, 6- H_2), 4.50 (dt, $J = 4.5$ Hz und $J = 3$ Hz; 1 H, 7-H), 6.90-7.90 (m; 18 H, Aromaten-H).

b. 14c und 14t aus 5H₂Br:

Wie im vorstehenden Abschnitt beschrieben, wurden 3.75 g (170 mmol) 5H₂Br mit 25.5 mmol LTMP in Gegenwart von 3.22 g DBF zur Reaktion gebracht; der Ansatz wurde entsprechend aufgearbeitet. Die ^1H -NMR-Analyse des Rohmaterials ergab eine Gesamtausbeute an 14c und t von 39%. Das 14c:t-Verhältnis betrug 1.1:1.0.

c. 14c und 14t aus 5Br, Si:

90.0 mg (0.592 mmol) Cäsiumfluorid, 70.0 mg (0.260 mmol) DBF und 55.0 mg (0.188 mmol) 5Br, Si wurden in 2.0 ml DMSO unter Stickstoffatmosphäre je nach Badtemp. (20°, 70°, 120°C) 24 h, 12 h, bzw. 1 h gerührt. Man verdünnte den Kolbeninhalt mit 10 ml Ether und wusch die organische Phase viermal mit je 10 ml Wasser. Der Etherauszug wurde im Hochvak. von allen flüchtigen Anteilen befreit (Bad bis 60°C), der Rückstand in CCl₄ gelöst und mit Furan als Integrationsstandard im ¹H-NMR untersucht. Neben 14c und t enthielten die Spektren weitere Banden, die dem Dibenzo[d,j]1,9-diphenyl-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,4,7,10-tetraen (19) zugeschrieben wurden. Die Gesamtadduktausbeute der drei Versuche betrug 61%, 45%, 60%. In den Spektren aller drei Rohprodukte lag das Verhältnis der Bandenflächen das 3-H von 14c und des 7-H von 14t bei 1.2. Das Verhältnis (14c+t)/19 betrug beim 20°C-Ansatz 1.0, beim 70°C-Versuch 0.40, beim 120°C-Experiment 0.11.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.15 (d, J = 6.0 Hz; 2 H, 6-H₂), 5.75 (t, J = 6.0 Hz; 1 H, 7-H), weitere Signale sind von 14c/t-Banden verdeckt. - ¹³C-NMR(C₆D₆): δ = 34.74 (t; C-6), 90.02 (s; C-1), 91.05 (s; C-9), weitere Signale verdeckt.

C₃₁H₂₂O Ber. 410.16706 Gef. 410.168 (MS)

d. cis- und trans-12-Azadibenzo[d,j]-1,9,12-trimethylpentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodeca-4,10-dien (15c und 15t) aus 5H, Cl:

Zur Lösung aus 25.5 mmol LTMP und 4.05 g (25.4 mmol) 1,2,3-Trimethylisoidol (TMI) in 40 ml THF tropfte man bei -50°C unter Rühren 3.00 g (17.0 mmol) 5H, Cl in 20 ml THF und arbeitete den Ansatz wie unter II.1.a beschrieben auf. Aus dem vom Solvens befreiten Rohprodukt entfernte man im Hochvak. (Bad bis 80°C/0.001 Torr) alle flüchtigen Anteile, einschließlich unverbrauchtes TMI. Die ¹H-NMR-Analyse des Rückstandes in CCl₄ mit zugewogenem Furan als internem Integrationsstandard ergab eine Gesamtausbeute an 15c und t von 35% mit einem 15c:t-Ver-

hältnis von 1.0. Als Meßbanden dienten das d des 3-H von 15c bei $\delta = 5.09$ und das dt des 7-H von 15t bei $\delta = 4.80$.

Das vereinigte Rohmaterial wurde im Vak. vom CCl_4 befreit, die nichtflüchtigen Anteile mehrfach mit Pentan ausgekocht, das Solvens entfernt und der Rückstand in wenig Ether aufgenommen. Hierbei fielen 400 mg (8%) 15c als farbloser, kristalliner Niederschlag an, der, aus Acetonitril gereinigt, bei 169°C schmolz.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.58$ (s; 6 H, $\text{CH}_3\text{-C}$), 1.65 (s; 3 H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.13 (dt, $\underline{J} = 5.5$ Hz und $\underline{J} = 3.0$ Hz; 1 H, 7-H), 3.60 (d, $\underline{J} = 3.0$ Hz; 2 H, 6-H₂), 5.09 (d, $\underline{J} = 5.5$ Hz; 1 H, 3-H), 6.70-7.30 (m; 8 H, Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.14$ (q; $\text{CH}_3\text{-C}$), 28.74 (t; C-6), 29.44 (s; C-2, C-8), 30.65 (q; $\text{CH}_3\text{-N}$), 59.00 (d; C-3), 63.40 (d; C-7), 73.03 (s; C-1, C-9), 122.10, 125.64, 126.18, 126.27, 126.55, 127.21 (6 d; Aromaten-C), 132.00, 137.63, 144.96 (3 s; Aromaten-C).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}$ (299.4)	Ber.	C	88.25	H	7.07	N	4.68
	Gef.	C	88.17	H	7.18	N	4.58

Aus der Mutterlauge wurden 15c:t-Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung isoliert, aus denen die NMR-Daten von 15t bestimmt wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s; 6 H, $\text{CH}_3\text{-C}$), 1.65 (s; 3 H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.35 (d, $\underline{J} = 5.5$ Hz; 1 H, 3-H), 2.94 (d, $\underline{J} = 3.0$ Hz; 2 H, 6-H₂), 4.80 (dt, $\underline{J} = 5.5$ Hz und $\underline{J} = 3.0$ Hz; 1 H, 7-H), 6.40-7.30 (m; 8 H, Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 16.21$ (q; $\text{CH}_3\text{-C}$), 28.74 (t; C-6), 29.65 (s; C-2, C-8), 30.62 (q; $\text{CH}_3\text{-N}$), 56.64 (d; C-1), 66.64 (d; C-3), 73.03 (s; C-1, C-9).

e. 15c und 15t aus 5H,Br:

Wie vorstehend beschrieben, wurden 3.75 g (170 mmol) 5H,Br mit 25.5 mmol LTMP in Gegenwart von 4.05 g (25.4 mmol) TMI zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Rohmaterials ergab eine 15c und t-Gesamtausbeute von 30% bei einem 15c:t-Verhältnis von 1.0.

2. Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en (6e,e)

a. 9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-([1',6']-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexano)anthracen (23):

Zu einer Lösung von 56.5 mmol LTMP in 30 ml THF gab man bei -50°C 7.81 g (37.5 mmol) 9-Methoxyanthracen (MOA) und tropfte zu der bei -30°C gerührten Mischung während 1 h 4.30 g (37.5 mmol) 6H,Cl in 30 ml THF. Man rührte den Ansatz 1 h bei Raumtemp., zog das THF im Vak. ab und arbeitete mit Ether und Wasser auf. Der nach Entfernen des Ethers aus der organischen Phase verbleibende Rückstand wurde am Kugelrohr im Hochvak. destilliert. Die zwischen 125-140°C (Ofentemp.)/0.001 Torr isolierte Fraktion enthielt laut ¹H-NMR-Spektrum nur wenig MOA. Die erstarrte Kristallmasse ergab nach Reinigung aus Pentan 4.76 g (44%) 23 als farblose Kristalle vom Schmp. 127°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (s; 4 H, 13-H₂, 14-H₂), 2.03 (s; 2 H, 12-H, 15-H), 3.83 (s; 3 H, OCH₃), 4.58 (s; 1 H, 10-H), 6.80-7.60 (m; 8 H, Aromaten-H. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.81 (s; C-11), 27.14 (t; C-13, C-14), 27.78 (s; C-16), 42.98 (d; C-12, C-15), 52.19 (d; C-10), 54.58 (q; CH₃-O), 86.32 (s; C-9), 121.25, 123.76, 125.79, 125.97 (4 d; Aromaten-C), 141.84, 143.27 (2 s; Aromaten-C). - MS (70 eV): m/e = 286 (M⁺, 78), 255 (100).

C ₂₁ H ₁₈ O (286.4)	Ber.	C	88.07	H	6.34
	Gef.	C	87.95	H	6.42

b. 1,8,11-Trimethyl-11-azabenz[o]pentacyclo[6.2.1.0^{2,6}.0^{2,7}.0^{3,7}]undec-9-en (10)

Zu einer gerührten Lösung von 52.4 mmol LTMP und 10.0 g (62.8 mmol) 1,2,3-Trimethylisindol (TMI) in 30 ml THF tropfte man bei -30°C 4.00 g (34.9 mmol) 6H,Cl gelöst in 20 ml THF. Diese Mischung wurde 1 h bei -30°C gerührt und anschließend wäbriq-etherisch aufgearbeitet. Das Solvens entfernte man am Rotationsverdampfer. Der verbleibende Rückstand wurde im Hochvak. (0.001 Torr) von allen flüchtigen Anteilen befreit (Bad bis 90°C wegen unverbrauchtem TMI) und über eine Kurzwegapparatur bei Bad 110°C destilliert. Das farblose Öl wurde in 20 ml Ether

aufgenommen und auf -30°C gekühlt; hierdurch fielen 4.30 g (52%) 10 als farblose Kristalle vom Schmp. 89°C an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.00-1.60 (m; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 1.55 (s; 6 H, $\text{CH}_3\text{-C}$), 1.58 (s; 3 H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 1.72 (dt, $\underline{J}$ = 5.0 Hz und $\underline{J}$ = 1.0 Hz; 1 H, 5-H), 3.99 (dt, $\underline{J}$ = 5 Hz und $\underline{J}$ = 1.0 Hz; 1 H, 2-H), 7.10 (s; 4 H, Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 16.48 (q; C- $\underline{\text{CH}_3}$), 26.56 (t; C-5), 26.87 (t; C-4), 30.68 (q; N- CH_3), 34.74 (s; C-2, C-7), 58.16 (d; C-3), 64.12 (d; C-6), 71.60 (s; C-1, C-8), 121.34, 126.31, 147.17 (Aromaten-C). - MS (70 eV): m/e = 237 (M^+ , 36), 222 (40), 56(100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ (237.3)	Ber.	C	86.04	H	8.06	N	5.90
	Gef.	C	86.50	H	8.16	N	6.03

Röntgenstruktur-Analyse: Daten siehe Anhang.

c. Konkurrenzexperimente an 6e,e

Arbeitsweise: Zu einer Lösung aus 2.70 g (10.0 mmol) DBF, 2.08 g (10.0 mmol) MOA und 15 mmol LTMP in 60 ml THF wurden 1.14 g (10.0 mmol) 6H₂Cl gelöst in 5 ml THF bei -25°C zügig zuge-
tropft. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung innerhalb 1 h auf Raumtemp. kommen und entfernte das Solvens im Vak.. Der Rückstand wurde etherisch-wässrig aufgearbeitet, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen. Leicht flüchtige Anteile entfernte man im Hochvak. (Bad bis 50°C , 0.001 Torr) und löste den verbleibenden Rückstand in etwa 15 ml Tetrachlorkohlenstoff. In diese Lösung wurde eine definierte Menge Methylenchlorid (etwa 400 mg) als interner NMR-Integrationsstandard eingewogen, mit dessen Hilfe die Ausbeute der Addukte 22 und 23 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt wurde. Als Meßbanden dienten bei 22 die Signale von 6-H (δ = 2.53) und bei 23 von 10-H (δ = 4.58). Jeder Meßwert wurde aus 10 Einzelintegrationen ermittelt.

Auswertung: Aus den gebildeten Adduktanteilen für 22 und 23 ließ sich mit der folgenden Gleichung¹³⁰⁾ die Konkurrenzkon-

$$K(\text{DBF/MOA}) = \frac{\ln([\text{DBF}]_a / [\text{DBF}]_e)}{\ln([\text{MOA}]_a / [\text{MOA}]_e)}$$

stante errechnen. Hierbei bedeuten der Index a die Konzentrationen der Abfänger zu Beginn des Experiments, der Index e ihre Konzentrationen nach vollzogener Reaktion. Für die Endkonzentrationen wurde gesetzt:

$$[\text{DBF}]_e = [\text{DBF}]_a - [\underline{22}]_e \quad \text{und} \quad [\text{MOA}]_e = [\text{MOA}]_a - [\underline{23}]_e.$$

Die Resultate sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Tab. 15: Die Konkurrenzkonstante der Reaktion von 6e,e mit MOA und DBF.

<u>6H,Cl</u> mmol	Temp. °C	[LTMP] mmol	[DBF] mmol	[MOA] mmol	[<u>22</u>] mmol	[<u>23</u>] mmol	K(DBF/MOA)
10	-20	15	10	10	5.08	1.55	4.2
10	-20	15	10	10	4.92	1.30	4.9

Ø 4.5

3. Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]hept-3(4)-en (7e,e)

a. trans- und cis-3-Phenyltetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (t- und c-7H,Ph):

Allgemeine Arbeitsweise zur Umsetzung von c,t-Gemischen mit Phenyllithium: Zu 50.0 mg (0.395 mmol) eines Gemisches der Chloride t- und c-7H,Cl in 0.7 ml Ether spritzte man bei -50°C (Bad) unter Rühren rasch 1.80 ml einer 1.40 M PhLi-Lösung (2.52 mmol) in Ether/Benzol, entfernte nach wenigen min das Kühlbad und rührte den Ansatz 3 h bei Raumtemperatur. Man nahm den Kolbeninhalt in 10 ml Ether auf, extrahierte die anorganischen Anteile mit je 5 ml Wasser, trocknete die Etherphase über Magnesiumsulfat und entfernte das Solvens der organischen Phase im Vak.. Den öligen Rückstand zog man durch Kurzwegdest. im Hochvak. (Bad bis 38°C/0.001 Torr) in eine mit Trockeneis/Aceton gekühlte Vorlage. Im Kolben blieb ein blaßgelber Polymerfilm zurück. Durch Lösen in C₆D₆ und ¹H-NMR-Spektroskopie wurde sichergestellt, daß der Rückstand kein t-bzw. c-7H,Ph enthielt. Das Destillat wurde in C₆D₆ aufgenommen, mit einer eingewogenen Menge Furan als Integrationsstandard versetzt und

im ^1H -NMR-Spektrometer vermessen. Die Gesamtausb. t + c-7H,Ph und das Produktverhältnis t/c-7H,Ph sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Als Meßbanden dienten das Signal des 4-H von t-7H,Ph bei $\delta = 1.76$ und das Summensignal des 2-H, 4-H und 5-H von c-7H,Ph und des 2-H und 5-H von t-7H,Ph bei $\delta = 2.46-2.60$. Im Destillat aller Ansätze fand sich neben t- und c-7H,Ph etwas Biphenyl das im verwendeten PhLi bereits vorhanden war.

Aus den NMR-Spektren der t/c-7H,Ph-Gemische ließen sich folgende Daten für die reinen Komponenten extrahieren:
t-7H,Ph: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.32-0.59$ (m; 1 H, exo-7-H), 0.63-0.81 (m; 1 H, endo-7-H), 1.09-1.40 (m; 1 H, 6-H), 1.76 (t, $J = 3.0$ Hz; 1-H, 4-H), 2.46-2.60 (m; 2 H, 2-H, 5-H). - ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$): $\delta = 9.03$ (d; C-4), 16.36 (d; C-1, C-6), 16.93 (t; C-7), 40.62 (s; C-3), 41.25 (d; C-2, C-5).
c-7H,Ph: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.32-0.59$ (m; 1 H, exo-7-H), 0.63-0.81 (m; 1 H, endo-7-H), 1.09-1.40 (m; 2 H, 1-H, 6-H), 2.46-2.60 (m; 3 H, 2-H, 4-H, 5-H). - ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$): $\delta = 13.90$ (s; C-3), 18.29 (d; C-1, C-6), 18.96 (t; C-7), 34.93 (d; C-4), 41.16 (d; C-2, C-5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}$ Ber. 168.0939 Gef. 168.0945 (MS)

In einem weiteren Versuch wurde ein 0.66-Gemisch aus t- und c-7H,Cl wie oben beschrieben mit PhLi zur Reaktion gebracht und mit Deuteriumoxid aufgearbeitet. Das Produkt-Destillat bestand laut ^1H -NMR-Analyse aus trans- und cis-3-Phenyl-[4-D]-tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan. Im ^1H -NMR-Spektrum dieses Gemisches fehlte das Signal des 4-H von t-7H,Ph bei $\delta = 1.76$ völlig; die Intensität des Summensignals bei $\delta = 2.46-2.60$ war in gefordertem Ausmaß verringert.

b. 1,9-Dimethyl-12-oxahexacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}.0^{4,6}]dodeca-10-en (38) aus t- und c-7H,Cl:

5.00 mmol LTNP und 1.92 g Dimethylfuran (37a) (20.0 mmol) wurden in 10 ml THF bei -50°C vorgelegt und 500 mg eines 3:1-Gemisches aus t- und c-7H,Cl (3.97 mmol) zugegeben. Innerhalb 1 h ließ man die Mischung auf Raumtemp. kommen, zog das Solvens

und unverbrauchtes 37a am Rotationsverd. (Bad bis 20°C) in 10 min ab und arbeitete zügig wäßrig-etherisch auf. Der Ether und flüchtige Anteile wurden im Hochvak. (Bad 20°C/0.001 Torr) im Verlauf von 10 min entfernt. Sofort anschließend wurden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dieses Rohmaterials angefertigt. Die Ausbeute bestimmte man durch exakte Einwaage von Furan als ^1H -NMR-Integrationsstandard zu 45% (322 mg). Die Integration erfolgte über das 3-H-Signal bei $\delta = 4.14$ ppm. Ein zweiter, identisch durchgeführter Ansatz erbrachte 38 in 52% (384 mg).

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.47$ (s; 3 H, cis-CH₃), 1.50 (s; 3 H, trans-CH₃), 3.34 (d; 1 H, 7-H), 4.14 (d; 1 H, 3-H), weitere Positionen konnten nicht zugeordnet werden. - ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 52.16$ (s; C-2), 67.27 (d; C-3), 76.15 (d; C-7), 87.17 (s; C-1), 87.71 (s; C-9), 137.30 (d; C-11), 138.63 (d; C-10), weitere Positionen konnten nicht zugeordnet werden.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. 186.104 Gef. 186.104 (MS)

G.I Synthese der Benzvalen-Derivate

1. Vorbemerkung

Die Fehlerbreite der Ausbeuteangaben von Benzvalen-Derivaten bedarf eines Kommentars: Der Benzvalen-Gehalt, der zu Funktionalisierungen eingesetzten etherischen Lösung mußte durch ^1H -NMR-Integration bestimmt werden. Als internen Integrationsstandard verwendete man exakt eingewogenes Benzol. Da die Lösung von der Synthese her bereits Benzol enthielt, zwang die Wahl dieses Standards zur Differenzbildung von Integralintensitäten, wodurch die Fehlerbreite bei etwa +10% lag. Um eine erneute Integration im Anschluß an die Derivatisierungen zu vermeiden, wurde die Ausbeute der Produkte grundsätzlich nach der Umlagerung in die entsprechenden Benzol-Derivate durch Isolierung und Auswiegen derselben bestimmt. Hierdurch erhöhte sich der Gesamtfehler nicht bedeutend.

Sollten die Benzvalen-Derivate aber weiteren Reaktionen unterworfen werden, mußte erneut durch ^1H -NMR-Integration, meist gegen Furan als Standard, der Gehalt der Lösungen fest-

gestellt werden. Ausbeuteangaben der Reaktionsprodukte dürften deshalb eine Fehlerbreite von $\pm 20\%$ besitzen.

Hinweis: Von der Isolierung der Benzvalen-Derivate (außer $8H, \overline{Si}$) wird abgeraten. Nach eigenen Erfahrungen und Informationen aus der Arbeitsgruppe von Goldstein⁷⁰⁾ erfolgt die Isomerisierung schon bei 10 - 20 mg Material äußerst heftig.

2. Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-1-yl-trimethylsilan ($8H, \overline{Si}$)

10.0 ml einer 1.00 M Lösung von $8H, H$ in Ether wurden mit 6.30 ml einer 1.60 M Lösung von BuLi (10.0 mmol) in Ether bei Raumtemp. versetzt, kurz (!) gerührt und 30 min stehengelassen. Dabei fiel gebildetes Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-1-yl-lithium ($8H, Li$) teilweise aus. Nun tropfte man 1.09 g (10.0 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml Ether unter langsamem Rühren zu. Nach beendeter Zugabe rührte man weitere 30 min und arbeitete mit 2 N Natronlauge auf. In sorgfältig gereinigten Glasgeräten wurde der Ether am Rotationsverdampfer (Bad 10°C) abgezogen und das Produkt im Hochvak. (Bad 10°C/0.001 Torr) in eine Trockeneis/Aceton-Falle umkondensiert. Nach Zugabe von $CDCl_3$ wurde auf Raumtemp. erwärmt und die NMR-Spektren angefertigt. Zur Ausbeutebestimmung unterwarf man das umkondensierte Produkt einer Blitzthermolyse (400°C/0.001 Torr). Man erhielt, wie sich durch Vergleich mit authentischem Material feststellen ließ, 0.75 g (50%) Phenyl-trimethylsilan.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.04 (s; 9 H, CH_3), 1.84 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 3.80 (t, J = 2.0 Hz; 1 H, 6-H), 5.86 (t; J = 2.0 Hz; 2 H, 3-H, 4-H). - ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = -1.67 (q; CH_3), 38.92 (d; C-2, C-5), 53.79 (s; C-1), 54.04 (d; C-6), 133.30 (d; C-3, C-4).

$C_9H_{14}Si$ Ber. 150.086 Gef. 150.080 (MS)

3. 1-Chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en ($8H, Cl$)

10.0 ml einer 1.00 M Lösung von $8H, H$ in Ether wurden mit 6.30 ml einer 1.60 M Lösung von BuLi (10.0 mmol) in Ether bei Raumtemp. versetzt, kurz (!) gerührt und 30 min stehengelassen. Dabei fiel gebildetes $8H, Li$ teilweise aus. Man kühlte den Reak-

tionskolben auf -78°C , begann zu rühren und gab 1.90 g (10.0 mmol) festes 4-Tolylsulfonylchlorid (TsCl) zu. Anschließend wurde der Ansatz 3 h bei $-30 \pm 2^{\circ}\text{C}$ gerührt, sodann wieder auf -78°C gekühlt und von unlöslichen Produkten mittels einer Stickstoff-Fritte (G3) abgetrennt. Hierbei war strikt darauf zu achten, daß alle Teile der Apparatur ausreichend gekühlt waren. Das gelbliche Filtrat enthielt neben $\underline{8\text{H,Cl}}$ etwas Benzol und manchmal Spuren von nicht umgesetztem TsCl . Zur Ausbeutebestimmung gab man als NMR-Integrationsstandard mit einer Präzisionsspritze ein definiertes Volumen Furan zu (etwa $100\mu\text{l}$). Aus dem Vergleich der ^1H -NMR-Intensitäten (Spektrenaufnahme bei -30°C) der Hochfeld-Signale von Furan ($\delta = 6.30$) und des 3-H, 4-H-Signals von $\underline{8\text{H,Cl}}$ ($\delta = 6.02$) errechnete sich die Ausbeute zu 30% (0.34 g). Dieser Wert wurde in zahlreichen Ansätzen reproduziert.

Zur Erzeugung eines Ether-freien Spektrums versetzte man den zehnten Teil der obigen Lösung mit 1 ml Tetrachlorkohlenstoff, entfernte den Ether im Hochvak. bei -40°C (Bad)/ 10^{-6} Torr und destillierte das $\underline{8\text{H,Cl}}\text{-CCl}_4$ -Gemisch zwischen -20° und 0°C in eine mit Trockenels/Aceton gekühlte Vorlage.

^1H -NMR (CCl_4 , -30°C): $\delta = 2.63$ (m; 2 H, 2-H, 5-H), 4.33 (t, $\underline{\text{J}} = 2.0$ Hz; 1 H, 6-H), 6.02 (t, $\underline{\text{J}} = 1.5$ Hz; 3-H, 4-H). - ^{13}C -NMR (CDCl_3 , Ether, -30°C): $\delta = 44.6$ (d; C-2, C-5), 54.7 (d; C-6), 70.9 (s; C-1), 133.5 (d; C-3, C-4).

4. 1-Bromtricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en ($\underline{8\text{H,Br}}$)

Wie im vorstehenden Kapitel beschrieben, wurde aus 10.0 ml einer 1.00 M Lösung von $\underline{8\text{H,H}}$ in Ether und 6.30 ml einer 1.60 M Lösung von BuLi (10.1 mmol) in Ether $\underline{8\text{H,Li}}$ erzeugt. Durch Umsatz mit 2.30 g (1.00 mmol) 4-Tolylsulfonylbromid erhielt man bei analoger Arbeitsweise eine etherische Lösung von $\underline{8\text{H,Br}}$. Zur Ausbeutebestimmung ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. kommen, arbeitete wäbrig auf und entfernte den Ether am Rotationsverdampfer. Als Rückstand verblieben 0.47 g (30%) Brombenzol, das mit authentischem Material verglichen wurde.

^1H -NMR (Ether, -30°C): $\delta = 2.50$ (m; 2 H, 2-H, 5-H), 4.31 (t;

1 H, 6-H), 5.99 (t; 2 H, 3-H, 4-H). Die Angabe von Kopplungskonstanten ist wegen mangelnder Auflösung durch Homogenitätsprobleme unmöglich.

5. 4-Tolyl-1-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-4-enyl-sulfon (8H,Ts)

Aus 10.0 ml einer 1.00 M Lösung von 8H,H in Ether und 6.30 ml einer 1.60 M Lösung von BuLi (10.1 mmol) in Ether wurde, wie in Kap.G.I.3 beschrieben, 8H,Li hergestellt. Durch vorsichtigen Umsatz mit 1.74 g (10.0 mmol) 4-Tolylsulfonylchlorid (TsF) in 5 ml Ether wurde bei analoger Arbeitsweise eine etherische Lösung von 8H,Ts erhalten. Die Ausbeute wurde am Umlagerungsprodukt 4-Tolyl-phenylsulfon bestimmt. Hierzu ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. kommen, arbeitete alkalisch auf und entfernte den Ether am Rotationsverd. überschüssiges TsF wurde an einer Kurzwegapparatur im Hochvakuum (Bad bis 35°C/0.001 Torr) abgezogen. Als Rückstand verblieben 1.39 g (60%) 4-Tolyl-phenylsulfon, das mit authentischem Material verglichen wurde.

¹H-NMR (C₆D₆, CCl₄, -30°C): δ = 2.08 (s; 3 H, CH₃), 2.88 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 4.35 (t, J = 2.1 Hz; 1 H, 6-H), 5.84 (t, J = 1.5 Hz; 2 H, 3-H, 4-H). Die aromatischen Signale können wegen Überlagerung mit denen von unverbrauchtem TsF nicht zugeordnet werden.

6. tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-1-yl-carbonsäure-methylester (8H,E)

Wie in Kap.G.I.3 beschrieben, wurde aus 10.0 ml einer 1.00 M Lösung von 8H,H in Ether und 6.30 ml einer 1.60 M Lösung von BuLi (10.1 mmol) in Ether 8H,Li erzeugt. Anschließend wurde diese Suspension auf -78°C gekühlt und unter Rühren 0.93 g (10.0 mmol) Chlorameisensäure-methylester, gelöst in 5 ml Ether, zügig zugetropft. Nun ließ man den Ansatz innerhalb 30 min auf Raumtemp. kommen und arbeitete wäbrig auf. Die organische Phase wurde leicht eingeeengt und das ¹H-NMR-Spektrum bei +32°C angefertigt. Die Halbwertszeit der Isomerisierung zu Benzoe-

säure-methylester wurde nicht bestimmt, liegt bei Raumtemp. aber im Bereich einiger h.

Zur Ausbeutebestimmung isomerisierte man 8H,E bei Raumtemp. und destillierte das Produkt im Hochvak. (Bad 60°C, 0.001 Torr). Man erhielt 0.45 g (33%) Benzoesäure-methylester, der mit authentischem Material verglichen wurde.

¹H-NMR (CCl₄, Ether): δ = 2.75 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 3.55 (s; 3 H, CH₃), 4.07 (t, $\underline{J}$ = 1.8 Hz; 1 H, 6-H), 5.94 (t, $\underline{J}$ = 1.8 Hz; 2 H, 3-H, 4-H).

G.II Synthese der Naphthvalen-Derivate

1. Benzo[c]-1-chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en (9H,Cl)
und das Nebenprodukt 4-Tolyl-1-benzo[c]tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-enyl-sulfon (9H,Ts)

4.00 g des nach Vorschrift (Kap. E.IV) erhaltenen 1:1-Gemisches aus Naphthalin (53) und 9H,H (15.6 mmol) wurde in 10 ml Ether gelöst und mit 9.75 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (15.6 mmol) in Ether versetzt. Hierbei bildete sich quantitativ Benzo[c]tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-1-yllithium (9H,Li). Nach 10 min Rühren bei Raumtemp. kühlte man den Reaktionskolben auf -78°C, gab 2.96 g (15.6 mmol) festes 4-Tolylsulfonylchlorid (TsCl) zu und ließ innerhalb 1 h auf Raumtemp. kommen. Anschließend arbeitete man wäbrig auf, entfernte das Solvens im Vak. und destillierte alles Flüchtige im Hochvak. (Bad 50°C/0.001 Torr) in eine mit Eis gekühlte Vorlage. Das Destillat (3.86 g) bestand aus 53 (2.00 g), 9H,H (0.82 g, 6.41 mmol) und 1.04 g 9H,Cl (6.41 mmol, 41 %), wie durch ¹H-NMR-Integration festgestellt wurde. Als Meßbanden eigneten sich bei 9H,H und 9H,Cl die Signale von 6-H bei δ = 3.94 bzw. δ = 4.39 ppm. Bezogen auf verbrauchtes 9H,H betrug die Ausbeute an 9H,Cl 69%.

Das Destillat wurde in wenig Ether gelöst und der Anteil an 53 durch Auskristallisation bei -30°C auf etwa 20% gesenkt. Sorgfältige Fraktionierung im Hochvak. über eine Kurzwegapparatur mit eingeschmolzener Miniatur-Vigreux-Kolonnen erbrachte im

Hauptlauf bei 46°C (0.001 Torr) 0.80 g (57%) 9H,Cl, welches laut ¹H-NMR-Spektrum noch Spuren von 53 und 9H,H enthielt. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.98 (d, J = 2.0 Hz, 2 H, 2-H, 5-H), 4.39 (t, J = 2.0 Hz; 1 H, 6-H), 6.70-7.23 (m; 4 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 43.71 (d; C-2, C-5), 49.16 (d; C-6), 64.91 (s; C-1), 120.34, 124.46 (2 d; Aromaten-C), 145.75 (s; C-3, C-4).

C₁₀H₇Cl Ber. 162.024 Gef. 162.025 (MS)

Destillierte man, wie oben beschrieben, vom Rohansatz alles Flüchtige im Hochvak. bis Bad 50°C ab, so verblieben im Rückstand 0.79 g (2.81 mmol) 9H,Ts, wie durch ¹H-NMR-Integration gegen exakt eingewogenes Toluol als Integrationsstandard festgestellt wurde. 9H,Ts konnte unabhängig synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Hierzu stellte man wieder 15.6 mmol 9H,Li her, kühlte den Reaktionskolben auf -78°C, gab 2.71 g (15.6 mmol) festes 4-Tolylsulfonylfluorid zu und ließ innerhalb 1 h auf Raumtemp. kommen. Nach der Entfernung aller flüchtigen Anteile im Hochvak. (Bad bis 55°C/0.001 Torr) wurde der Rückstand in Ether aufgenommen und bei -30°C auskristallisiert. Man erhielt 1.32 g (30%) 9H,Ts als leicht gelbliches, amorphes Pulver, das mit Spuren Lithiumchlorid verunreinigt war.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s; 3 H, CH₃), 3.50 (d, J = 2.0 Hz; 2 H, 2-H, 5-H), 4.67 (t, J = 2.0 Hz; 1 H, 6-H), 6.75-7.90 (m; 8 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.57 (q; CH₃), 46.22 (d; C-2, C-5), 49.77 (d; C-6), 63.97 (s; C-1), 120.19, 124.97, 126.94, 129.82 (4 d; Aromaten-C), 138.54, 144.24, 144.45 (3 s; Aromaten-C). - MS (70 eV): m/e = 282 (M⁺; 46), 175 (51), 139 (100).

2. Methyl(benzo[c]tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-1-yl)carboxylat (9H,E)

Wie in Kap. G.II.1 beschrieben stellte man 15.6 mmol 9H,Li her, kühlte den Reaktionskolben auf -78°C, gab 1.47 g (15.6 mmol) Chlorameisensäure-methylester, gelöst in 5 ml Ether, zu

und ließ innerhalb 1 h auf Raumtemp. kommen. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde die organische Phase im Vak. vom Solvens befreit und im Hochvak. (0.001 Torr) an einer Kurzwegapparatur fraktioniert. Das bis 60°C (Bad) flüchtige Material wurde verworfen. Bei einer Badtemperatur von 95°C gingen 0.58 g (20%) 9H,E als farblose Flüssigkeit vom Sdp 85°C über.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.25 (d, J = 2.0 Hz; 2 H, 2-H, 5-H), 3.63 (s; 3 H, CH₃), 4.31 (t, J = 2.0 Hz, 1 H, 6-H), 6.69-7.17 (m; 4 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 42.80 (d; C-2, C-5), 52.04 (q, CH₃), 52.73 (s; C-1), 53.34 (d; C-6), 119.76, 124.46 (2 d; Aromaten-C), 145.60 (s; C-3, C-4), 169.47 (s; CO₂CH₃). - MS (70 eV): m/e = 186 (M⁺, 28), 155 (88), 127 (100).

C₁₂H₁₀O₂ Ber. 186.068 Gef. 186.067 (MS)

C ₁₂ H ₁₀ O ₂ (186.2)	Ber.	C	77.42	H	5.38
	Gef.	C	77.90	H	5.96

3. Benzo[c]-6-bromtricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-1-yl-trimethylsilan (9Br,Si)

a. Benzo[c]tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-1-yl-trimethylsilan (9H,Si)

Wie in Kap.G.II.1 beschrieben stellte man 15.6 mmol 9H,Li her, gab 1.68 g (15.6 mmol) Trimethylchlorsilan, gelöst in 10 ml Ether langsam zu und rührte anschließend 1 h. Nach Aufarbeitung mit 2 N Natronlauge wurde das Solvens im Vak. entfernt. Im Hochvak. zog man an einer Kurzwegapparatur die flüchtigen Anteile bis Bad 45°C (0.001 Torr) ab und destillierte 2.80 g (90%) 9H,Si als farblose Flüssigkeit bei 60°C (Bad) über.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.30 (s; 9 H, CH₃), 2.30 (d, J = 1.5 Hz; 2 H, 2-H, 5-H), 3.95 (t; J = 1.5 Hz, 1 H, 6-H), 6.60 -7.20 (m; 4 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.64 (q; CH₃), 39.65 (d; C-2, C-5), 46.65 (s; C-1), 48.52 (d; C-6), 118.85, 123.43 (2 d; Aromaten-C), 148.66 (s; C-3, C-4). - MS (70 eV): m/e = 200 (M⁺, 10), 185 (100), 127 (38).

b. 9Br,Si

2.00 g (10.0 mmol) 9H,Si wurden in 10 ml Ether gelöst, 6.25 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (10.0 mmol) in Ether zugetropft und diese Mischung 1 d bei Raumtemp. gerührt. Unter Eiskühlung gab man 2.35 g (10.0 mmol) 4-Tolylsulfonylbromid, gelöst in 10 ml Ether zu, und rührte 1 h bei 20°C. Nach wäßriger Aufarbeitung entfernte man den Ether am Rotationsverd. und sublimierte das Produkt im Hochvak. an einen Kühlfinger (Bad 95°C, 10⁻⁵ Torr). Umkristallisation aus Ether bei -30°C lieferte 1.64 g (59%) 9Br,Si als farblose Kristalle vom Schmp. 51°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87 (s; 9 H, CH₃), 2.87 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 6.73-7.24 (m; 4 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.73 (q; CH₃), 47.40 (d; C-2, C-5), 53.64 (s; C-6), 58.34 (s; C-1), 120.13, 124.43 (2 d; Aromaten-C), 146.66 (s; Aromaten-C). - MS (70 eV): m/e = 280, 278 (M⁺, 6), 265, 263 (29), 183 (100).

C ₁₃ H ₁₅ BrSi (280.27)	Ber.	C	55.71	H	5.39
	Gef.	C	55.93	H	5.44

4. 2-Bromnaphthalin-3-yl-trimethylsilan (39) durch Thermolyse von 9Br,Si

Unterwarf man 1.00 g (5.0 mmol) 9Br,Si einer Blitzthermolyse bei 420°C im Hochvak. (0.001 Torr), erhielt man 0.45 g (45%) 39. Die restliche Substanz polymerisierte in der Pyrolyse-Apparatur. Die Charakterisierung erfolgte auch über Diels-Alder-Abfangprodukte; siehe Kap. G.III.4.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.47 (s; 9 H, CH₃), 7.32-8.05 (m; 6 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 126.12, 126.46, 127.15, 128.00, 130.61, 136.66 (6 d; Aromaten-C), 126.76, 131.45, 134.85, 138.88 (4 s; Aromaten-C). - MS (70 eV): m/e = 280, 278 (M⁺, 22), 265, 263 (48), 183 (100).

C ₁₃ H ₁₅ BrSi	Ber.	278.0127	Gef.	278.0128	(MS)
--------------------------------------	------	----------	------	----------	------

G.III Eliminierungen aus Benzvalen- und Naphthvalen-Derivaten

1. Butylbenzol (41) durch Umsatz von 8H,Cl mit BuLi
- a. Stabilitätskontrolle von 8Me,Li

Zu 15.6 ml einer 0.64 M Lösung von 8H,H in Ether (10.0 mmol) wurden 6.90 ml einer 1.60 M Lösung von BuLi (11.0 mmol) in Ether getropft, kurz gerührt und 30 min stehengelassen. Dabei fiel das Anion 8H,Li teilweise aus. Der Reaktionsansatz wurde auf -30°C gekühlt, das Rühren begonnen und 1.70 g Methyljodid (12.0 mmol), gelöst in 5 ml Ether, zugegeben. Man rührte noch 100 min, arbeitete wässrig auf und engte die organische Phase auf 10 ml ein (Vorsicht! Solvens nicht völlig entfernen). Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte als Hauptkomponente 8H,Me (66), neben 8H,H und etwas Methyljodid. Diese Lösung wurde zu 13.80 ml einer 1.6 N Lösung von BuLi in Ether gegeben und 60 min gerührt. Nach anschließender, schneller Zugabe von 1.50 g (75 mmol) Deuteriumoxid fügte man 10 ml Benzol hinzu und zog den Ether am Rotationsverdampfer ab. Das darauf angefertigte ^1H -NMR-Spektrum zeigte an C-6 vollständig deuteriertes 8D,Me.

- b. 8H,Cl und BuLi

5.50 ml einer 0.10 M Lösung von 8H,Cl (0.55 mmol) in Ether wurden auf -78°C gekühlt und zu 5.0 ml einer 1 M, bei -120°C erstarrten Lösung von BuLi (5.0 mmol) in Ether getropft. Anschließend wurde das Kühlbad gegen ein anderes mit der Temperatur -100°C ausgetauscht, 15 min gerührt und bei dieser Temp. mit Methanol versetzt. Darauf entfernte man das Kühlbad, arbeitete wässrig auf und destillierte das Solvens über eine Vigreux-Kolonne ab. 5 μl des Rohmaterials wurden auf einer analytischen Standardsäule (3% Polyethylenglykol, 20 M auf Varaport, 6m, 115°C) gaschromatografiert. Anschließend gab man zum Rohmaterial eine exakte Menge (etwa 40 μl) authentisches Butylbenzol und injizierte wieder 5 μl unter identischen Bedingungen. Die entsprechenden Peakflächen wurden photoko-

kopiert, ausgeschnitten, durch Auswägen verglichen und die Ausb. zu 45% (33 mg) bestimmt.

Bei einem zweiten, identisch durchgeführten Ansatz wurde das entstandene Rohmaterial in einer Miniatur-Kurzwegapparatur von polymeren Anteilen befreit und in eine Trockeneis/Aceton-Faile kondensiert (Bad $40^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr). Die angefertigten ^1H -NMR- und Massenspektren stimmten mit denen authentischen Materials überein.

2. Konkurrenzversuche an 1,2-Didehydrobenzol (40)

a. Diels-Alder-Addukte 42a,b aus 8H,Cl

Allgemeine Arbeitsweise: 4.0 ml einer 0.17 M Lösung von 8H,Cl (0.69 mmol) in Ether wurden zu einer auf -120°C gekühlten, erstarrten Mischung aus 2.00 mmol LDA, 5.0 ml THF, 0.68 g Furan (37b)(10.0 mmol) und 0.96 g Dimethylfuran (37a)(10.0 mmol) gegeben. Anschließend tauschte man das Kühlbad gegen ein anderes mit der Temp. -70°C aus und rührte den Ansatz 50 min bei dieser Temp.. Hierauf gab man Wasser zu, ließ auf Raumtemp. kommen und arbeitete auf. Am Rotationsverd. wurden bei Bad 25°C 20 min lang alle flüchtigen Komponenten abgezogen, der Rückstand wurde in CCl_4 gelöst, mit einer exakten Menge (ca. 15

Tab. 16: Konkurrenzkonstanten der Reaktion von 40 mit 37a und b

Edukt	Gesamtausb. an	K (42a/42b)
	42a und b (%)	
8H,Cl	12	2.07
	23	2.11
	16	1.94
	14	2.24
	20	2.34
	17	2.14 $\pm$ 0.14
o-Bromchlorbenzol	17	1.97
	22	1.92
	16	1.83
	29	2.14
	21	1.97 $\pm$ 0.11

mg) Methylenchlorid als ^1H -NMR-Integrationsstandard versetzt und ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt. Durch 10-fache Integration über die Resonanzen von 2-H und 3-H der beiden Addukte 42a,b bzw. von Methylenchlorid wurde das Adduktverhältnis $K(\text{42a}/\text{42b})$ und die Ausb. bestimmt.

Auswertung: Der 13.5-fache Überschuß der beiden Abfänger 37a und b rechtfertigt die Auswertung der Versuche nach dem Zeitzgesetz 1.Ordnung. Damit stellt das Verhältnis der Addukte 42a und b bereits die Konkurrenzkonstante der Reaktion zwischen 40 und 37a bzw. b dar.

Tab. 16 enthält die Gesamtausbeuten sowie die Konkurrenzkonstanten mit ihrem Mittelwert und dessen mittleren Fehler.

b. Diels-Alder-Addukte 42a,b aus o-Bromchlorbenzol

Arbeitsweise: Die von Gilman⁷²⁾ ausgearbeitete Vorschrift wurde geringfügig modifiziert. 0.63 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (1.00 mmol) in Ether wurden mit 5 ml Ether verdünnt und auf -120°C gekühlt, wobei die Mischung erstarrte. Nun überschichtete man mit 0.190 g o-Bromchlorbenzol (1.00 mmol), 1.92 g Dimethylfuran (37a) (20.0 mmol) und 1.36 g Furan (37b) (20.0 mmol), tauschte das Kühlbad gegen ein anderes mit der Temp. -70°C aus und rührte den Ansatz 45 min bei dieser Temp. Anschließend gab man Wasser zu, ließ auf Raumtemp. kommen und arbeitete auf. Die weitere Vorgehensweise und die Auswertung der Resultate wurde, wie im vorstehenden Kap. beschrieben, durchgeführt. Tab. 16 enthält die Gesamtausbeuten sowie die Konkurrenzkonstanten $K(\text{42a}/\text{42b})$ mit ihrem Mittelwert und dessen mittleren Fehler.

3. 2-Butylnaphthalin durch Umsatz von 9H,Cl mit BuLi

2.50 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi in Ether (4.00 mmol) wurden mit 5ml Ether verdünnt und 200 mg 9H,Cl (1.23 mmol) bei Kühlung auf -115°C unter Rühren zugetropft. Innerhalb von 15 min ließ man die Temp. auf -90°C kommen und gab bei dieser Temp. tropfenweise etwa 1 ml Wasser zu. Nachdem der Ansatz

Raumtemp. erreicht hatte, arbeitete man auf, entfernte das Solvens im Vak. und unterwarf den Rückstand einer Hochvakuumdest. (0.001 Torr) an einer Kurzwegapparatur. Bei einer Badtemp. von 90-100°C gingen 147 mg (67%) 2-Butylnaphthalin als farblose Flüssigkeit über. Das Produkt wurde über das literaturbekannte Zerfallsmuster¹³¹⁾ im Massenspektrum identifiziert.

4. Konkurrenzversuche an 2,3-Dehydronaphthalin (43)
- a. 1,4-Dimethyl-1,4-epoxy-1,4-dihydroanthracen (44a)

6.20 mmol LIMP wurden in 5.0 ml THF gelöst, auf -78°C gekühlt und mit 4.50 g (46.9 mmol) 2,5-Dimethylfuran (37a) versetzt. Man tropfte bei dieser Temp. 0.372 g 9H,Cl (2.29 mmol), gelöst in 2 ml THF langsam zu und ließ im Verlauf von 1 h auf Raumtemp. kommen. Anschließend wurde das THF im Vak. entfernt und der Rückstand wäßrig-etherisch aufgearbeitet. Die organische Phase engte man bis zur Trockne ein und destillierte im Hochvak. (Bad 140°C/0.001 Torr) ein gelbliches Öl über. Dieses nahm man in 5 ml Ether auf und kühlte die Lösung auf -30°C. Nach 1 h fielen 220 mg (43%) 44a als farblose Kristalle vom Schmp. 106°C aus.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.94 (s; 6 H, CH₃), 6.68 (s; 2 H, 2-H, 3-H), 7.18-7.82 (m; 6 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.36 (q; CH₃), 87.99 (s; C-1, C-4), 116.64, 125.97, 128.00, 145.42 (4 d; Aromaten-C), 131.76, 148.60 (2 s; Aromaten-C). - MS (70 eV): m/e = 222 (H⁺, 24), 196 (23), 179 (100).

C ₁₆ H ₁₄ O	(222.29)	Ber.	C	86.45	H	6.35
		Gef.	C	86.13	H	6.82

- b. Diels-Alder-Addukte 44a,b aus 9Br,Si

Arbeitsweise: 200 mg 9Br,Si (0.72 mmol) löste man in 5.0 ml wasserfreiem DMSO und versetzte mit 0.69 g 2,5-Dimethylfuran (37a) (7.2 mmol) sowie 0.49 g Furan (37b) (7.2 mmol). Bei 21°C wurden ca. 0.4 g (2,6 mmol) Cäsiumfluorid (bei 200°C/0.001 Torr getrocknet) zugegeben und 1 h kräftig gerührt. Anschließend arbeitete man wäßrig-etherisch auf, wobei die organische

Phase viermal mit Wasser gewaschen wurde, um das DMSO zu entfernen. Am Rotationsverdampfer zog man den Ether ab, löste den Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff, wog eine exakte Menge (ca. 10 mg) Methylenchlorid als ^1H -NMR-Integrationsstandard ein und fertigte ein ^1H -NMR-Spektrum an. Die Produktverhältnisse $K(\underline{44a}/\underline{44b})$ sowie die Gesamtausbeuten wurden durch 10-fache Integration über die Resonanzen von 2-H, 3-H bei $\delta = 6.53$ (44a) bzw. bei $\delta = 6.75$ ppm (44b) und die von Methylenchlorid bestimmt. Auswertung: Der 9-fache Überschuß der beiden Abfänger 37a und b rechtfertigt die Auswertung nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Damit stellt das Adduktverhältnis 44a:b bereits die Konkurrenzkonstante $K(\underline{44a}/\underline{44b})$ der Reaktion zwischen 43 und 37a bzw. b dar. Tab. 17 faßt die erhaltenen Resultate zusammen.

Tab. 17: Gesamtausbeuten sowie Konkurrenzkonstanten der Reaktion von 43 mit 37a und b.

Edukt	Gesamtausb. <u>44a</u> und <u>b</u> (%)	$K(\underline{44a}/\underline{44b})$
<u>9Br, Si</u>	28	2.02
	26	1.77
	<u>29</u>	<u>2.14</u>
	28	1.98 $\pm$ 0.15
<u>39</u>	30	2.00
	<u>31</u>	<u>1.99</u>
	31	2.00

c. Diels-Alder-Addukte 44a und b aus 39

Arbeitsweise: In Analogie zum vorstehenden Versuch löste man 200 mg 39 (0.72 mmol) in 5.0 ml wasserfreiem DMSO und versetzte die Lösung mit 0.69 g 37a (7.2 mmol) sowie 0.49 g 37b (7.2 mmol). Bei 21°C wurden ca. 0.4 g (2.6 mmol) Cäsiumfluorid zugegeben; die Mischung wurde 4 h kräftig gerührt. Identische Aufarbeitung der Ansätze und Auswertung der ^1H -NMR-Spektren lie-

ferten die Konkurrenzkonstante $K(44a/44b)$ der Reaktion zwischen 43 und 37a bzw. b. Die erhaltenen Gesamtausbeuten sowie die Konstante K sind in Tab. 17 zusammengefaßt.

H. Herstellung und Charakterisierung der Mono- und Dilithio-bicyclobutane

Vorbemerkung: Die im folgenden beschriebenen Verfahrensweisen dienten der Reinisolierung der Mono- und Dilithiobicyclobutane. Sie wurden zur Herstellung eingestellter Lösungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen oder für Präzisionsansätze entwickelt. Die Erzeugung von Monolithiobicyclobutanen mit dem Ziel der Derivatisierung durch Reaktion mit elektrophilen Teilchen erforderte normalerweise nicht diese Arbeitstechnik. Typische Vorgehensweisen wurden bereits in F.I und G.I,II beschrieben.

H.I Isolierung der Monolithio-bicyclobutane

1. Erzeugung in Ether

Die Herstellung von 2H,Li, 6H,Li, c- und t-7H,Li und 11H,Li wird am Beispiel von 2H,Li, diejenige von 5H,Li und 9H,Li am Beispiel von 9H,Li beschrieben. Innerhalb beider Verfahren sind nur die Anionisierungszeiten verschieden. Diese, sowie die systematischen Namen der Monolithio-bicyclobutane sind in Tab. 18 zusammengestellt.

Isolierung von 2H,Li: In einem 20-ml-Schlenkkolben legte man 3.10 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (4.96 mmol) in Ether vor, tropfte 470 mg 2H,H (5.00 mmol), gelöst in 3.0 ml Ether, zu und rührte bei Raumtemp. 15 h (Druckausgleich). Bereits nach 3 h begannen sich aus der gelblichen Lösung farblose Kristalle abzuscheiden. Anschließend rührte man die an der Glaswand haftenden Kristalle sorgfältig los, setzte eine Schlenkfritte auf und überführte die Suspension möglichst vollständig (Druckausgleich) in die Fritte (G3). Im Vak. wurde das Solvens abgezogen. Um die im Schlenkkolben verbliebenen Kristalle eben-

falls in die Fritte zu überführen, gab man in horizontaler Stellung der Apparatur durch den Stickstoffansatz des Schlenkkolbens 3.0 ml Hexan zu und spülte die restlichen Kristalle durch schnelles Senkrechtstellen der Apparatur in die Fritte. Daraufhin zog man wieder das Solvens im Vak. ab und trocknete das farblose Pulver bei Raumtemp. 15 min im Hochvak. (0.001 Torr). Hierdurch wurden auch die Reste des nicht lithiierten Grundkörpers vollständig entfernt. Man erhielt 460 mg (93%) 2H,Li (Umkristallisation von 2H,Li siehe Kap. H.I.3).

Bei der Deprotonierung von 7H,H nach obiger Vorschrift entstanden beide Isomere cis- und trans-7H,Li. Das Verhältnis c:t = 1:3 ließ sich durch Integration im ¹H-NMR-Spektrum über die Signale des cis-3-H bei δ = 1.95 und des trans-3-H bei δ = 1.38 ppm bestimmen.

6H,Li ließ sich nur mit komplexiertem Ether isolieren. Das 5:1-Verhältnis von 6H,Li zu Ether wurde durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums in THF erhalten.

Isolierung von 9H,Li: In einem 20 ml Schlenkkolben legte man 3.10 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi in Ether (4.96 mmol) vor und tropfte 1.28 g eines 1:1-Gemisches aus 9H,H (5.00 mmol) und Naphthalin (53) zu (siehe Kap. G.IV), wobei sich der Ansatz nach Violett verfärbte. Anschließend wurde der Ether unter Rühren im Wasserstrahlvak. abgezogen und der ölige Rückstand durch Zugabe von 5.0 ml Hexan zur Kristallisation gebracht. Nach Überführung in eine Schlenkfritte zog man das Hexan im Vak. ab und wusch das zurückbleibende rotviolette Pulver dreimal mit

Tab. 18: Anionisierungszeiten der Bicyclobutane und systematische Namen der Monolithio-bicyclobutane.

Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan-1-yl-lithium	<u>2H,Li</u>	15 h
Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-3-en-4-yl-lithium	<u>5H,Li</u>	2 h
Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hexan-1-yl-lithium	<u>6H,Li</u>	4 h
<u>c-</u> und <u>t-</u> Tetracyclo[4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]heptan-3-yl-lithium	<u>c-, t-</u> <u>7H,Li</u>	4 h
Benzo[c]tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-3-en-1-yl-lithium	<u>9H,Li</u>	1 min
Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-3-en-1-yl-lithium	<u>11H,Li</u>	2 h

je 2.0 ml Hexan. Hierdurch konnte 53 vollständig entfernt werden. Nach anschließender Trocknung im Hochvak. ($20^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr) bestimmte man ^1H -NMR-spektroskopisch das Verhältnis von 9H, Li und komplexiertem Ether zu etwa 3:1.

2. Erzeugung von 9H, Li in Hexan

In einem 20-ml-Schlenkkolben legte man 3.10 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi in Hexan (4.96 mmol) vor und tropfte 1.28 g eines 1:1-Gemisches aus 9H, H (5.00 mmol) und Naphthalin 53 zu. Nach 10 h Rühren bei Raumtemp. wurde der entstandene, gelbliche Niederschlag in einer Schlenkfritte im Vak. von der überstehenden Lösung befreit und dreimal mit je 2 ml Hexan gewaschen. Nach der Trocknung im Hochvak. ($20^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr) erhielt man 9H, Li als gelbliches, extrem selbstentzündliches Pulver. So hergestelltes 9H, Li enthielt kein 53 mehr und löste sich mit violetter Farbe in Ether und mit schwarz-grüner Farbe in THF.

3. Umkristallisation von 2H, Li

500 mg 2H, Li wurden nach der Vorschrift in Kap. H.I.1 hergestellt und in einen Schlenkkolben transferiert. Nun gab man solange unter Rühren Ether zu, bis sich der gesamte Feststoff gelöst hatte (etwa 5 ml). Die farblose Lösung wurde 10 h auf -30°C gekühlt und die ausgefallenen, teils nadelförmigen Kristalle mittels einer Schlenkfritte von der Mutterlauge befreit. Die Kristalle wurden einmal mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum (0.001 Torr, 20°C) getrocknet. Man erhielt 100 mg 2H, Li das sich zwischen 180 und 200°C zersetzte ohne zu schmelzen. Umkristallisiertes 2H, Li war als einziges der untersuchten Lithio-bicyclobutane nicht selbstentzündlich.

4. Isolierung von Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-1-yl-lithium (8H, Li)

Die Isolierung von kristallinem 8H, Li wurde wegen seiner Explosivität nicht durchgeführt. Da für NMR-spektroskopische Unter-

suchungen ein Lösungsmittelwechsel nötig war, wurde folgende Methode der " kurzfristigen Isolierung " von 8H,Li ausgearbeitet.

3.0 ml einer 0.50 M Lösung von Methylenchlorid-freiem 8H,H in Ether (1.50 mmol) wurden mit 0.94 ml einer 1.6 N Lösung von BuLi (1.50 mmol) in Ether versetzt; es wurde 5 (1) min gerührt und alles Flüchtige im Vak. (12 Torr, Bad 20°C) in 5 min abgezogen. Den öligen Rückstand kühlte man auf -78°C, belüftete erst jetzt mit Stickstoff und gab das gewünschte Solvens zu. Dieser Ansatz wurde dreimal durchgeführt, ohne das sich das Material zersetzte. Es ist darauf zu achten, daß die angegebene Anionisierungszeit nicht überschritten wird, da bereits kurz danach mehrfach heftige Zersetzung beobachtet wurde.

H.II Chemischer Nachweis und Isolierung der Dilithio-bicyclobutane

1. Herstellung der an beiden Brückenköpfen silylierten Bicyclobutan-Derivate

a. Allgemeine Arbeitsweise

In einem 50 ml Schlenkkolben legte man 10.0 mmol des betreffenden Bicyclobutans in 12 ml Ether vor und tropfte 15.6' ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (25.0 mmol) in Ether zu. Hierauf wurde der Kolben mit einem Überdruckventil verschlossen und der Ansatz kräftig gerührt. Nach der in Tab. 7 angegebenen Anionisierungszeit setzte man unter Eiskühlung 2.70 g (25.0 mmol) Trimethylsilylchlorid zu, ließ innerhalb 1 h auf Raumtemp. kommen und arbeitete wäßrig auf. Anschließend wurde das Solvens am Rotationsverdampfer entfernt.

Die weitere Behandlung des erhaltenen Rückstandes wird in der Folge für jedes Derivat einzeln beschrieben.

b. 1,7-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (2Si,Si): Der Rückstand wurde an einer Kurzwegapparatur im Vak. (12 Torr) fraktioniert. Bei 94-95°C erhielt man 380 mg (16%) 2Si,Si als farblose Flüssigkeit. Das Produkt wurde durch Vergleich mit authentischem Material¹³²⁾ identifiziert.

c. Benzo[c]-1,7-bis(trimethylsilyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (5Si,Si): Vom Rückstand wurden an einer Kurzweg-

apparatur im Hochvak. (0.001 Torr) bis Bad 40°C alle flüchtigen Anteile entfernt. Bei 65°C (Bad) erhielt man 1.57 g (55%) 5Si, Si als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.10 (s; 18 H, CH₃), 2.19 (mc; 1 H, 6-H), 2.50 (d, J = 4.0 Hz; 1 H, 2-H), 2.71 (d, J = 2.2 Hz; 2 H, 5-H₂), 6.81-7.15 (m; 4 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.06 (s; CH₃), 10.78 (s; C-1, C-7), 24.84 (t; C-3), 37.47 (d; C-6), 41.83 (d; C-2), 124.85, 125.12, 126.06, 127.24 (4 d; Aromaten-C), 130.73, 140.00 (2 s; Aromaten-C). - MS (70 eV): m/e = 286 (M⁺, 11), 213 (6), 198 (30), 73 (100).

C₁₇H₂₆Si₂ Ber. 286.157 Gef. 286.157 (MS)

d. 1,6-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan

(6Si, Si): Der Rückstand wurde am Rotationsverdampfer bis Bad 40°C (12 Torr) von allen flüchtigen Anteilen befreit. Anschließend destillierte man im Hochvak. (0.001 Torr/Bad 20°C) 1.18 g (53%) 6Si, Si in eine mit Eis gekühlte Vorlage.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.05 (s; 18 H, CH₃), 1.27 (mc; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 1.68 (mc; 2 H, 2-H, 5-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃, CCl₄): δ = -0.49 (q; CH₃), 8.60 (s; C-1, C-6), 25.72 (q; C-3, C-4), 37.59 (d; C-2, C-5). - MS (70 eV): m/e = 224 (M⁺, 25), 209 (28), 73 (100).

C₁₂H₂₄Si₂ Ber. 224.142 Gef. 224.141 (MS)

e. 3,4-Bis(trimethylsilyl)tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan

(7Si, Si): Der Rückstand wurde über eine kleine Destillationsapparatur im Vak. (100 Torr) fraktioniert. Hierbei fielen bei Bad 110°C 0.55 g (23%) 7Si, Si als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 101°C an.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.07 (s; 18 H, CH₃); 0.54 (mc; 2 H, 7-H₂), 1.05 (mc; 2 H, 1-H, 6-H), 1.79 (s; 2 H, 2-H, 5-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.03 (s; cis-Si-CH₃), -0.49 (s; trans-Si-CH₃), 1.21 (s; C-4), 16.72 (d; C-1, C-6), 20.60 (t; C-7), 30.38 (s; C-3), 41.71 (d; C-2, C-5). - MS (70 eV): m/e = 236 (M⁺, 1), 221 (3), 148 (25), 73 (100).

f. Benzo[c]-1,6-bis(trimethylsilyl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en

(9Si, Si): Der Rückstand wurde im Hochvak. (0.001 Torr) bis 40°C von allen flüchtigen Anteilen befreit. Bei Bad 70°C destillierte 1.91 g (70%) 9Si, Si als farblose Flüssigkeit über.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.12 (s; 18 H, CH_3), 2.06 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 6.40-7.06 (m; 4 H, Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -1.00 (q; CH_3), 40.53 (d; C-2, C-5), 55.82 (s; C-1, C-6), 118.19, 123.14 (2 d; Aromaten-C), 149.17 (s; C-3, C-4). -

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ Ber. 272.142 Gef. 272.144 (MS)

g. 1,7-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[4.1.0. $0^{2,7}$]hept-3-en
(11Si, Si): Der Rückstand wurde am Rotationsverd. bis Bad 40°C (12 Torr) von allen flüchtigen Anteilen befreit. Anschließend destillierte man im Hochvak. (0.001 Torr/Bad bis 25°C) 0.71 g (30%) 11Si, Si in eine mit Eis gekühlte Vorlage. Der Rückstand wurde verworfen.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.71 (mc; 1 H, 2-H), 2.02 (mc; 3 H, 5-H₂, 6-H), 4.96-5.22 (m; 1 H, 4-H), 5.64-5.90 (m; 1 H, 3-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , CCl_4): δ = -1.15 (q, CH_3), 8.97 (s; C-1, C-7), 23.66 (t; C-5), 34.32 (d; C-6), 36.74 (d; C-2), 119.22 (d; C-3), 129.21 (d; C-4). - MS (70 eV): m/e = 236 (M^+ , 5), 221 (7), 73 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ Ber. 236.1417 Gef. 236.1413 (MS)

h. 1,6-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[3.1.0. $0^{2,6}$]hex-3-en
(8Si, Si): 10.0 ml einer 0.50 M Lösung von 8H, H (5.00 mmol) in Ether wurden vorgelegt und 7.50 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (12.0 mmol) in Ether zugetropft. Den Ansatz rührte man langsam 4 h bei Raumtemp., ohne dabei Schutzgas durch die Apparatur zu leiten. Die nach Braun verfärbte Reaktionsmischung wurde mit einem Eisbad gekühlt; hierzu tropfte man 1.24 g (11.5 mmol) Trimethylchlorsilan, gelöst in 10 ml Ether. Anschließend rührte man 30 min bei Raumtemp. und arbeitete die unterdessen gelbliche Lösung mit 2N Natronlauge auf. Am Rotationsverd. entfernte man das Solvens. Vom zurückbleibenden gelben Öl wurden im Hochvak. (0.001 Torr, Bad bis 10°C , 1 h) alle flüchtigen Anteile abgetrennt. Nun destillierte man bis zu einer Badtemp. von 55°C 233 mg (21%) 8Si, Si als fahlgelbe Flüssigkeit mit unangenehmem Geruch über. Drei weitere, identisch durchgeführte Ansätze erbrachten das Produkt in Ausb. von 16, 20 und 21%. Alle verwendeten Geräte sollten frei von Verunreinigungen sein, die katalytische Isomerisierungen auslösen können.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.12 (s; 18 H, CH_3), 1.53 (t, J = 1.5 Hz; 2 H, 2-H, 5-H), 5.77 (t, J = 1.5 Hz; 2 H, 3-H, 4-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.97 (q; CH_3), 39.29 (d; C-2, C-5), 63.03 (s; C-1, C-6), 132.88 (d; C-3, C-4).

2. Isolierung von Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1,7-diyl-dilithium (5Li,Li) und Benzo[c]tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-1,6-diyl-dilithium (9Li,Li)

Die Herstellung und Isolierung beider Dilithio-Verbindungen erfolgte völlig analog und wird deshalb nur für 9Li,Li beschrieben.

In einem 50-ml-Schlenkkolben wurden 2.00 g eines 1:1-Gemisches aus 9H,H (7.81 mmol) und Naphthalin (Kap. E.IV) in 5.0 ml Ether gelöst und 10.0 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (16.0 mmol) in Ether in 10 min zugetropft. Man rührte 4 h bei Raumtemp. (bei 5Li,Li 48 h), gab sukzessive 10 ml Hexan zu und rührte mit einem Glasstab den ölig abgeschiedenen Niederschlag so lange, bis er vollständig zu einem feinen Pulver kristallisierte. Nun wurde eine Schlenkfritte aufgesetzt, die Suspension durch rasches Umkippen der Apparatur umgefüllt und das Solvens im Vak. entfernt. Zur Reinigung des dunkelroten Pulvers gab man noch dreimal je 3 ml Hexan zu, schlämmte den Niederschlag auf und zog das Hexan wieder ab. Anschließend trocknete man das Pulver 1 h im Hochvak. (0.001 Torr) bei Raumtemp.

Der ^1NMR -spektroskopisch bestimmte Anteil an komplexiertem Ether betrug bei 5Li,Li und 9Li,Li etwa 1:1.

3. Einzelsergebnisse

a. (Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1,7-diyl)dicarbinol (52): In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 78.0 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (132 mmol) in Ether vorgelegt und 9.40 g (66.0 mmol) 5H,H gelöst in 40 ml Ether unter Eiskühlung zugetropft. Den Ansatz ließ man 48 h rühren, löste den öligen Niederschlag durch Zugabe von 15 ml THF und setzte einen Rückflußkühler auf. Einen mit 10 g (111 mmol) gefüllten Schlenkkolben brachte man in ein Ölbad (140°C) ein und leitete

te den entstehenden Formaldehyd durch ein 5mm-Glasrohr in die etherische Lösung des Dianions. Über den Schlenkansatz verdünnte man das Gas mit Stickstoff und konnte so die Öffnung des Einleitungsrohres von sich abscheidendem Produkt freihalten. Nach etwa 90 min entfärbte sich die Lösung. Man arbeitete wässrig auf und entfernte die Solventien im Vak.. Das zurückbleibende, viskose Öl wurde in einem 1:5-Ether/pentan-Gemisch (50 ml) gelöst und auf -30°C gekühlt. Hierbei fielen 1.13 g 52 als farblose Kristalle vom Schmp. 75°C an. Zugabe von 10 ml Pentan und mehrtägiges Kühlen auf -30°C erbrachte weitere 0.72 g (Gesamtausbeute: 14%). Ein zweiter, identisch durchgeführter Ansatz lieferte 1.78 g (13%) 52.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.79 (mc; 3 H, 5- H_2 , 6-H), 3.11 (m; 1 H, 2-H), 4.10 (mc; 2 H, OH), 4.22 (mc; 4 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 6.90-7.30 (m; 4 H, Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.69 (s; C-1, C-7), 24.26 (t; C-5), 38.83 (d; C-6), 41.53 (d; C-2), 58.64 (t; $\text{CH}_2\text{-OH}$), 125.40, 126.15, 127.00, 127.76, 131.27, 137.36 (Aromaten-C). - MS (70 eV): m/e = 202 (M^+ , 6), 184 (30), 154 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.26) Ber. C 77.20 H 6.98

Gef. C 76.91 H 6.78

b. (Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1,7-diyl)dicarbonsäure-dimethylester (5E,E): 17.6 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (28.2 mmol) in Ether wurden vorgelegt und 2.00 g (14.1 mmol) 5H,H in 3 ml Ether zugetropft; diese Mischung rührte man 48 h bei 20°C . Nachdem der ölige Niederschlag mit 4 ml THF gelöst war, kühlte man den Reaktionskolben auf -78°C , gab 2.64 g (28.2 mmol) Chlorameisensäure-methylester gelöst in 5 ml Ether zu und ließ unter Rühren innerhalb 1 h auf Raumtemp. kommen. Anschließend wurde wässrig aufgearbeitet und das Solvens im Vak. abgezogen. Die flüchtigen Anteile des Rückstandes dest. man im Hochvak. (0.001 Torr) bis Bad 95°C ab und sublimierte das Produkt bei Bad 120°C über. Der Feststoff wurde aus Ether umkristallisiert. Man erhielt 315 mg (8.6%) 5E,E als farblose Kristalle vom Schmp. 120°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.93 (d, $\underline{\text{J}}$ = 2.5 Hz; 2 H, 5- H_2), 3.72 (s; 6H, CH_3), 3.88 (mc; 1 H, 6-H), 4.24 (d, $\underline{\text{J}}$ = 5.0 Hz; 1 H, 2-H), 6.90-7.27 (m; 4 H, Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.47

(t; C-5), 28.53 (s; C-1, C-7), 44.31 (d; C-6), 47.52 (d; C-2), 52.55 (q; CH₃), 126.15, 126.88, 127.34, 127.79, 129.91, 132.8" (Aromaten-C). - MS (70 eV): m/e = 258 (M⁺, 7), 243 (8), 227 (17), 226 (20), 211 (8), 199 (100).

C₁₅H₁₄O₄ (258.28) Ber. C 69.76 H 5.46

Gef. C 69.48 H 5.20

c. (Benzo[c]tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en-1,7-diyl)dicarbon-säure-dimethylester (9E,E): 19.5 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (31.2 mmol) in Ether wurden vorgelegt und 4.00 g eines 1:1-Gemisches aus 9H,H (15.6 mmol) und Naphthalin in 5 ml Ether zuge-tropft. Nun rührte man 5 h bei Raumtemp. Hierauf kühlte man den Reaktionskolben auf -78°C und gab 2.92 g (31.2 mmol) Chlorameisensäure-methylester, gelöst in 5 ml Ether, zu und ließ unter Rühren innerhalb 1 h auf Raumtemp. kommen. Anschließend wurde wäßrig aufgearbeitet und das Solvens im Vak. abgezogen. Die flüchtigen Anteile des Rückstandes destillierte man im Hochvak. (0.001 Torr/Bad 95°C) ab und sublimierte das Produkt bei Bad 115°C über. Der Feststoff wurde aus Ether umkristallisiert und man erhielt 419 mg (11%) 9E,E als farblose Kristalle von Schmp. 150°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.76 (s; 6 H, CH₃), 3.94 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 7.06 (mc; 4 H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 46.52 (d; C-2, C-5), 52.61 (q; CH₃), 62.12 (s; C-1, C-6), 120.13, 125.09 (2 d; Aromaten-C), 143.64 (s; C-3, C-4), 165.35 (s; CO₂CH₃). - MS (70 eV): m/e = 244 (M⁺, 17), 213 (100), 185 (8).

C₁₄H₁₂O₄ (244.25) Ber. C 68.85 H 4.95

Gef. C 69.02 H 4.75

H.III ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der " Anionen " in Lösung

1. Herstellung eingestellter Lösungen

Die mit einer Volumen-Markierung versehenen, vorgewogenen NMR-Rohre wurden in einem Schlenkrohr im Hochvak. mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt und mit Schutzgas belüftet. Zum Einfüllen des in einer Schlenkfritte befindlichen, pulverförmigen Anions überführte man das NMR-Rohr im Stickstoff-Gegenstrom in die leicht abwärts gerichtete Fritte. Durch Eintauchen in das Pulver und Schütteln konnte das Anion leicht bis an den Boden (!) des NMR-Rohres eingefüllt werden. Durch diese Vorgehensweise haftete an der Aussenseite des Rohres etwas selbstentzündliches Material. Um dadurch verursachte Funkenbildung zu vermeiden, wurde das Rohr beim Herausziehen von einem Zellstoff-Bausch umschlossen. Dieser wurde kurz vor dem Rohrende schnell entfernt und das Rohr daraufhin im Stickstoff-Strom verschlossen. Durch erneutes Wiegen konnte die Masse des enthaltenen Anions bestimmt und mit Hilfe der Skala in der gewünschten Solvensmenge gelöst werden. Für die Routine-Messungen stellte man 1.0 bis 2.0 M und für die Bestimmung von ^{13}C - ^6Li -Kopplungskonstanten meist 3.0 M Lösungen her.

Es empfiehlt sich, die Öffnung der Schlenkfritte vom Körper wegzurichten.

2. Chemische Verschiebungen der " Anionen "

Tab. 18 und Tab. 19 enthalten die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Mono- und Dithio-bicyclobutane in verschiedenen Solventien. Zum leichteren Vergleich werden jeweils auch die Verschiebungen der Grundkörper in THF aufgeführt. Die ^{13}C -NMR-Daten sind, wie in der Literatur üblich, nur auf eine Stelle hinter dem Komma angegeben. Als interne Lock-Substanz wurden etwa 20 Vol-% Deuterobenzol verwendet. Die Bezeichnung der einzelnen Molekül-Positionen entspricht der in Abb. 12 eingeführten Nomenklatur.

Tab. 18: ¹H-NMR-Verschiebungen der Mono- und Dithio-bicyclobutane in verschiedenen Lösungsmitteln bei 32°C. Zum Vergleich sind die Verschiebungen der Grundkörper in THF ebenfalls aufgeführt. Einzelne Angaben entfallen wegen Überlagerung mit Solvens-Signalen.

Modell	Solvens	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	Aromat
<u>2H,Li</u>	THF ¹⁾	1.25 ²⁾	1.48	1.48	1.25	1.25	1.25	--
<u>2H,H</u>	THF	1.49	2.33	2.33	1.27	1.27	1.27	--
<u>5H,Li</u>	THF	1.68	2.02	1.79	--	2.51	--	6.68
	Ether	1.93	2.15	1.85	--	2.57	--	6.77
<u>5H,H</u>	THF	1.94	2.85	2.56	--	2.59	--	6.88
<u>6H,Li</u>	THF	alle Signale zwischen 0.90 und 1.47						
<u>6H,H</u>	THF	1.70	2.01	2.01	1.21	1.21	--	--
<u>c-7H,Li</u>	THF	1.95 ⁵⁾	1.23	1.23	0.78	0.78	0.30-	--
							0.80	
<u>c-7H,Li</u>	THF	1.38	1.23	1.23	0.78	0.78	0.30-	--
							0.80	
<u>7H,H</u>	THF	1.56/ ³⁾ 2.33	2.17	2.17	1.05	1.05	0.20-	--
							0.73	
<u>8H,Li</u>	THF	4.14	0.75	0.75	5.42	5.42	--	--
<u>8H,H</u>	THF	--	--	--	--	--	--	--
<u>9H,Li</u>	THF	4.33	1.32	1.32	--	--	--	6.40
	Ether	4.38	--	--	--	--	--	6.49
	Me ₂ O	4.31	1.38	1.38	--	--	--	6.40
	HMPT ⁴⁾	3.99	1.43	1.43	--	--	--	6.34
	Hexan	4.55	--	--	--	--	--	6.70 ⁶⁾
<u>9H,H</u>	THF	4.01	2.53	2.53	--	--	--	6.84
<u>11H,Li</u>	THF	1.45	1.56	1.25	5.92	1.88	4.70	--
	Me ₂ O	1.47	1.60	--	6.00	1.95	4.79	--
<u>11H,H</u>	THF	1.68	2.33	2.08	5.73	1.90	5.07	--
<u>5Li,Li</u> ⁷⁾	THF	--	1.78 ²⁾	1.56 ²⁾	--	2.52	--	6.44
<u>9Li,Li</u> ⁷⁾	THF	--	0.59	0.59	--	--	--	5.94
	Me ₂ O	--	--	--	--	--	--	6.03
	Ether	--	--	--	--	--	--	6.14

1) Jeweils [D₈] THF 2) Zuordnung ist nicht gesichert 3) 1.56 (C-3), 2.33 (C-4) 4) gesättigte, Naphthalin-freie Lösung 5) Signal erscheint als Dublett ($J = 2.0$ Hz) wegen Fernkopplung mit *exo*-7-H 6) das AA'BB'-Spinsystem ist nicht aufgelöst 7) alle Signale erscheinen unstrukturiert.

Tab. 19: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Mono- und Dilithio-bicyclobutane in verschiedenen Solventien bei 32°C . Zum Vergleich sind die Verschiebungen der Grundkörper in THF ebenfalls aufgeführt. Einzelne Angaben entfallen wegen Überlagerungen mit Solvens-Signalen oder wegen starker Linienverbreiterungen durch dynamische Prozesse.

Modell	Solvens	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	Aromaten-C	
<u>2H, Li</u>	THF	3.6	16.2	40.4	40.4	23.8	23.8	22.6	--	--
	Ether	2.5	12.5- 14.5	39.5	39.5	22.4	22.4	22.4	--	--
<u>2H, H</u>	THF	5.8	5.8	40.3	40.3	21.1	21.1	21.6	--	--
<u>5H, Li</u>	THF	3.1	15.8	43.7	38.1	148.7	27.1	131.4	127.2, 125.5 124.5, 122.5	
<u>5H, H</u>	THF	3.8	3.8	40.8	37.1	138.5	24.7	130.8	127.9, 126.2 125.9, 125.4	
<u>6H, Li</u>	THF	-5.9	12.8	35.4	35.4	27.4	27.4	--	--	--
<u>6H, H</u>	THF	2.5	2.5	34.2	34.2	26.1	26.1	--	--	--
<u>c-7H, Li</u>	THF	-16.7	31.2	40.0	40.0	16.7	16.7	16.5	--	--
<u>c-7H, Li</u>	THF	24.1	7.5	38.6	38.6	19.9	19.9	20.9	--	--
<u>7H, H</u>	THF	-4.0	22.1	38.4	38.4	17.3	17.3	17.6	--	--
<u>8H, Li</u>	THF	78.2	65.4	38.1	38.1	133.8	133.8	--	--	--
<u>8H, H</u>	THF	48.1	48.1	36.5	36.5	133.5	133.5	--	--	--
<u>9H, Li</u>	THF	72.6	59.5	39.8	39.8	156.4	156.4	--	121.3	116.6
	Ether	--	59.3	39.5	39.5	154.4	154.4	--	122.3	117.6
	HMPT ³⁾	--	--	39.7	39.7	157.7	157.7	--	120.2	115.8
<u>9H, H</u>	THF	42.7	42.7	37.1	37.1	149.0	149.0	--	123.9	119.6
<u>11H, Li</u>	THF	1.4	14.9	35.9	37.4	137.1	--	114.9	--	--
<u>11H, H</u>	THF	2.4	2.4	36.6	33.7	129.0	--	121.0	--	--
<u>5Li, Li</u> ¹⁾	THF	-- ²⁾	-- ²⁾	48.4	43.0	155.5	-- ²⁾	-- ²⁾	-- ²⁾	-- ²⁾
<u>9Li, Li</u> ¹⁾	THF	~86	~86	43.3	43.3	161.5	161.5	--	120.2	114.9
	Ether	~84	~84	43.5	43.5	158.0	158.0	--	121.7	115.6

1) Signale erscheinen sehr breit und unstrukturiert 2) keine Zuordnung möglich 3) 9H, Li muß Naphthalin-frei sein, Lock-substanz [D_{12}]Cyclohexan.

J. Deprotonierungs-Geschwindigkeit der Bicyclobutane

J.1. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von $2H,H$, $8H,H$ bzw. $9H,H$ mit BuLi

Allgemeine Arbeitsweise: Die zu Messungen verwendeten NMR-Rohre wurden mit einer Volumeneinheiten-Skala versehen und im Hochvak. ausgeheizt. In einem separaten Schlenkkolben zog man von 1.94 ml einer 1.60 N Lösung von BuLi (3.10 mmol) in Hexan das Solvens ab und versetzte das zurückbleibende Öl mit ca. 0.5 ml Ether. Diese Lösung wurde unter Schutzgas in das NMR-Rohr überführt und auf das gewünschte Volumen (meist 1.0 ml) mit Ether aufgefüllt. Nun kühlte man das NMR-Rohr, weiterhin unter Schutzgas, mit flüssigem Stickstoff und fügte 0.31 mmol des jeweiligen Bicyclobutans so zu, daß es sich oberhalb der inzwischen erstarrten etherischen Lösung verfestigte.

$2H,H$ wurde hierbei rein eingesetzt, $9H,H$ mit einem vorher durch 1H -NMR-Integration bestimmten Anteil an Naphthalin (53) und $8H,H$ als etherische Lösung, mit ebenfalls durch Integration bestimmten Anteil an Benzol. Bei $9H,H$ bzw. $8H,H$ verwendete man die Begleitsubstanzen 53 bzw. Benzol als internen 1H -NMR-Integrationsstandard. Bei $2H,H$ wurde Benzol als Standard zusätzlich hinzugefügt. Das Verhältnis von 53 zu $9H,H$ sollte kleiner als 1:2 sein, da sonst das Material beim Einbringen in das gekühlte NMR-Rohr in der Pipette erstarrt. Die Volumina der Bicyclobutane wurden mit Ausnahme der etherischen Lösung von $8H,H$ bei der Konzentrationsbestimmung nicht berücksichtigt.

Nachdem das Bicyclobutan mit dem Standard in das NMR-Rohr eingebracht war, wurde es im Hochvak. unter ständiger Kühlung auf $-196^{\circ}C$ evakuiert und sorgfältig abgeschmolzen. Darauf überführte man das Röhrchen in ein Kühlbad, dessen Temp. auf 20° unter der erforderlichen Meßtemp., eingestellt war. Hierbei zersprang etwa jedes zehnte Röhrchen. Das Kühlbad war so dimensioniert, daß das NMR-Rohr unter ständiger Bedeckung durch die Kühlflüssigkeit umgeschüttelt werden konnte. Etwa 15 s nach der Überführung in das Kühlbad waren die Substanzen

im NMR-Rohr aufgetaut und gut vermischt. Sofort anschließend überführte man das Röhrchen in den Insert des Spektrometers und begann die Messung. Zum Schluß jeder Messung wurde die Temp. im Insert und die Homogenität der Meßlösung kontrolliert.

Dieses Verfahren bot zu Beginn der Messung keine völlige Temperaturkonstanz. Bei den Modellen 8H,H und 9H,H war aber die Deprotonierung zu weit fortgeschritten, wenn man das "Auf-taubad" auf die spätere Meßtemperatur eingestellt hatte.

Die Auswertung sowie die Fehlerbreite der Messungen sind in Kap. D.II.1 ausführlich dargelegt, so daß sich eine Wiederholung er-übrigt.

Ergebnisse: Die Ergebnisse der Messungen an 2H,H, 8H,H und 9H,H sind in Tab. 20 wiedergegeben; siehe auch Tab. 11 im Theoretischen Teil.

Tab. 20a: Deprotonierung von 2H,H mit 9 Äquiv. BuLi in Ether bei 30°C.

$t(s \cdot 10^{-3})$	[<u>2H,H</u>]	$\ln[2H,H]$
0.00	0.40	-0.92
0.18	0.38	-0.97
0.42	0.37	-0.99
2.52	0.26	-1.35
2.64	0.26	-1.35
3.78	0.23	-1.47
4.02	0.21	-1.56
6.18	0.16	-1.83
6.30	0.15	-1.90
6.60	0.13	-2.04
6.90	0.13	-2.04
7.32	0.12	-2.12
8.10	0.11	-2.21
9.60	0.10	-2.30
9.72	0.10	-2.30
10.08	0.08	-2.53

Regressionsgerade:

$$Y = -1.50 \cdot 10^{-4} X - 0.95$$

$$(Y = \ln[2H,H]; X = t(s))$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.994$$

Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = 4.62 (s \cdot 10^{-3})$$

Tab. 20b: Deprotonierung von 2H,H mit 11 Äquiv. BuLi in Ether bei -30°C .

$t(\text{s} \cdot 10^{-3})$	$[2\text{H,H}]$	$\ln[2\text{H,H}]$	
0.00	0.43	-0.84	<u>Regressionsgerade:</u>
0.30	0.42	-0.87	$Y = -1.9 \cdot 10^{-4} X - 0.96$
0.54	0.32	-1.14	$(Y = \ln[2\text{H,H}]; X = t(\text{s}))$
0.96	0.30	-1.20	<u>Korrelationskoeffizient:</u>
2.64	0.22	-1.51	$r = 0.984$
5.22	0.12	-2.12	<u>Halbwertszeit:</u>
7.20	0.08	-2.53	$t_{1/2} = 3.63 (\text{s} \cdot 10^{-3})$
10.50	0.06	-2.81	

Tab. 20c: Deprotonierung von 8H,H mit 7 Äquiv. BuLi in Ether bei -10°C .

$t(\text{s} \cdot 10^{-3})$	$[8\text{H,H}]$	$\ln[8\text{H,H}]$	
0.00	0.35	-1.05	
0.06	0.33	-1.11	
0.30	0.28	-1.26	
0.48	0.25	-1.40	
0.78	0.24	-1.42	
1.26	0.20	-1.57	<u>Regressionsgerade:</u>
1.62	0.17	-1.80	$Y = -4.2 \cdot 10^{-4} X - 0.99$
1.98	0.14	-1.99	$(Y = \ln[8\text{H,H}]; X = t(\text{s}))$
2.40	0.12	-2.14	<u>Korrelationskoeffizient:</u>
2.82	0.11	-2.25	$r = 0.997$
3.18	0.08	-2.49	<u>Halbwertszeit:</u>
3.60	0.07	-2.60	$t_{1/2} = 1.64 (\text{s} \cdot 10^{-3})$
4.08	0.06	-2.89	
4.50	0.05	-3.02	
4.86	0.05	-3.07	
5.22	0.03	-3.37	
5.76	0.03	-3.41	

Tab. 20d: Deprotonierung von 8H,H mit 11 Äquiv. BuLi in Ether
bei -10°C .

$t(\text{s} \cdot 10^{-3})$	<u>[8H,H]</u>	$\ln[8H,H]$
0.00	0.33	-1.11
0.18	0.31	-1.17
0.36	0.30	-1.19
0.66	0.24	-1.42
0.84	0.18	-1.73
1.02	0.15	-1.87
1.44	0.13	-2.07
1.80	0.11	-2.13
2.10	0.08	-2.49
2.34	0.06	-2.80
2.88	0.06	-2.85
3.24	0.04	-3.30
3.54	0.04	-3.30

Regressionsgerade:

$$Y = -6.6 \cdot 10^{-4} X - 1.08$$

$$(Y = \ln[8H,H]; X = t(\text{s}))$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.991$$

Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = 1.05 (\text{s} \cdot 10^{-3})$$

Tab. 20e: Deprotonierung von 9H,H mit 10 Äquiv. BuLi in Ether
bei -40°C .

$t(\text{s} \cdot 10^{-3})$	<u>[9H,H]</u>	$\ln[9H,H]$
0.42	0.06	-2.78
0.66	0.07	-2.61
0.96	0.09	-2.42
1.56	0.12	-2.10
2.16	0.17	-1.77
2.46	0.18	-1.68
2.94	0.19	-1.66
3.30	0.21	-1.56

Regressionsgerade:

$$Y = +4.3 \cdot 10^{-4} X - 2.85$$

$$(Y = \ln[9H,Li]; X = t(\text{s}))$$

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.975$$

Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = 1.60 (\text{s} \cdot 10^{-3})$$

J.II Zur kinetischen Acidität von $5H,H$ und $6H,H$

$5H,H$: Nach der oben angegebenen Arbeitsweise brachte man 40 mg $5H,H$ (0.28 mmol) mit 4 Äquiv. BuLi in Ether (Gesamtvol. 1.0 ml) bei 0°C zur Reaktion und verfolgte die Bildung von $5H,Li$ 1H -NMR- 1H -NMR-spektroskopisch. Eine quantitative Erfassung des sich bildenden Anions war wegen zu starker Überlagerung der aromatischen Signale von $5H,H$ mit denen von $5H,Li$ nicht möglich. Eine sichtbare Veränderung des 1H -NMR-Spektrums war nach 60 min Reaktionsdauer nicht mehr feststellbar. Schätzte man den bis dahin erreichten Deprotonierungsgrad von $5H,H$ auf 85%, ergab sich als grobes Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion mit 4 Äquiv. BuLi $k \approx 5.5$.

$6H,H$: Nach der in Kap.J.I angegebenen Arbeitsweise brachte man 40 mg $6H,H$ (0.50 mmol) mit 5 Äquiv. BuLi in Ether (Gesamtvol. 1.0 ml) bei 0°C zur Reaktion und verfolgte die Abnahme von $6H,H$ 1H -NMR-spektroskopisch. Die erhaltenen Intensitäten des 2-H, 5-H-Signals waren nur zu Beginn der Messung einigermaßen zuverlässig. Eine Überlagerung dieses Signals mit Rotationsseitenbanden verfälschte die Werte immer mehr mit abnehmender Signalintensität. In Tab. 21 sind deshalb nur die Daten bis zum halben Umsatz von $6H,H$ aufgenommen. Auf der Basis der Werte der Tab. 21 ergibt sich: $k = 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ und $k_2 = 0.3 \cdot 10^{-4} \text{ Ltr} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Tab 21: Deprotonierung von $6H,H$ mit 4 Äquiv. BuLi in Ether bei 0°C.

$t(s \cdot 10^{-3})$	$[6H,H]$	$\ln[6H,H]$	Fortsetzung		
0.06	0.50	-0.69	7.20	0.26	-1.35
0.42	0.46	-0.78	7.50	0.25	-1.39
0.66	0.43	-0.84	10.80	0.21	-1.56
1.62	0.41	-0.89			
2.46	0.38	-0.99			
3.66	0.36	-1.02			
5.22	0.29	-1.24			

J.III Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von 9H,Li mit BuLi

Die Messungen wurden nach der in Kap. J.I beschriebenen Methode bei 15°C durchgeführt. Zu Beginn der Messung war die Monolithierung von 9H,H durch überschüssiges BuLi bereits vollständig abgeschlossen.

Die Auswertung ist in Kap. D.II.1 ausführlich dargelegt, so daß sich eine Wiederholung erübrigt.

Ergebnisse: Die Ergebnisse der Messungen an 9H,Li mit 7, 9, 20 und 24 Äquiv. BuLi in jeweils 1.0 ml Gesamtvolumen gibt Tab. 22 wieder.

Tab. 22a: Deprotonierung von 9H,Li mit 7 Äquiv. BuLi in Ether bei +15°C.

$t(s \cdot 10^{-3})$	$[9H,Li]$	$\ln[9H,Li]$	
0.00	0.50	-0.69	
0.24	0.48	-0.73	
0.54	0.43	-0.84	
1.08	0.35	-1.05	<u>Regressionsgerade</u> :
1.68	0.28	-1.27	$Y = -2.35 \cdot 10^{-4} X - 0.75$
2.64	0.24	-1.43	$(Y = \ln[9H,Li]; X = t(s))$
3.78	0.19	-1.66	<u>Korrelationskoeffizient</u> :
5.04	0.15	-1.90	$r = 0.995$
5.94	0.12	-2.12	<u>Halbwertszeit</u> :
6.90	0.09	-2.40	$t_{1/2} = 2.94 (s \cdot 10^{-3})$

Tab.

Tab. 22b: Deprotonierung von 9H,Li mit 9 Äquiv. BuLi in Ether bei +15°C.

$t(s \cdot 10^{-3})$	$[9H,Li]$	$\ln[9H,Li]$	
0.00	0.27	-1.31	<u>Regressionsgerade</u> :
0.24	0.25	-1.38	$Y = -2.88 \cdot 10^{-4} X - 1.31$
0.60	0.23	-1.47	$(Y = \ln[9H,Li]; X = t(s))$
0.90	0.21	-1.56	<u>Korrelationskoeffizient</u> :
1.74	0.16	-1.83	$r = 0.999$
2.28	0.14	-1.97	<u>Halbwertszeit</u> :
			$t_{1/2} = 2.41 (s \cdot 10^{-3})$

Fortsetzung Tab. 22b:

$t(s \cdot 10^{-3})$	$[9H, Li]$	$\ln[9H, Li]$
3.00	0.11	-2.21
3.84	0.09	-2.41
4.62	0.07	-2.66
5.10	0.06	-2.81
6.00	0.05	-3.00

Tab. 22c: Deprotonierung von $9H, Li$ mit 20 Äquiv. BuLi in Ether bei $+15^{\circ}C$.

$t(s \cdot 10^{-3})$	$[9H, Li]$	$\ln[9H, Li]$
0.12	0.26	-1.35
0.36	0.23	-1.47
0.60	0.21	-1.56
1.32	0.18	-1.71
2.34	0.12	-2.12
3.42	0.09	-2.42
4.26	0.08	-2.58
4.98	0.06	-2.83
5.58	0.06	-2.86
6.18	0.05	-3.02

Regressionsgerade:

$$Y = -2.77 \cdot 10^{-4} X - 1.38$$

($Y = \ln[9H, Li]$; $X = t(s)$)

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.996$$

Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = 2.50 (s \cdot 10^{-3})$$

Tab. 22d: Deprotonierung von $9H, Li$ mit 24 Äquiv. BuLi in Ether bei $+15^{\circ}C$.

$t(s \cdot 10^{-3})$	$[9H, Li]$	$\ln[9H, Li]$
0.00	0.27	-1.31
0.12	0.25	-1.39
0.54	0.22	-1.51
0.90	0.19	-1.66
1.86	0.15	-1.90
3.06	0.11	-2.21
3.72	0.09	-2.41
4.74	0.06	-2.81
5.94	0.05	-2.97

Regressionsgerade:

$$Y = -2.80 \cdot 10^{-4} X - 1.36$$

($Y = \ln[9H, Li]$; $X = t(s)$)

Korrelationskoeffizient:

$$r = 0.996$$

Halbwertszeit:

$$t_{1/2} = 2.46 (s \cdot 10^{-3})$$

K. ^{13}C - ^6Li -Kopplungskonstanten in Monolithio-bicyclobutanen

K.I. Herstellung von ^6Li -Butyllithium

Die Herstellung von Bu^6Li erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Seebach¹⁴⁾. In einen ausgeheizten 100-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Innenthermometer wurden unter Schutzgasatmosphäre 30 ml mit Stickstoff gesättigtes Hexan vorgelegt. Hierzu gab man 1.20 g ^6Li -Metall (0.20 mol, 91% Isotopen-rein), das zuvor unter Petrolether in kleine Stücke geschnitten worden war. Die Apparatur wurde auf 30°C erwärmt und unter Rühren 9.25 g (0.98 mol) Butylchlorid so langsam zugegeben, daß die Innentemperatur 30°C nie überstieg. Das Zutropfen erforderte etwa 3 h. Nach 24 h Stehenlassen bei Raumtemp. wurde der Tropftrichter gegen eine im Vak. ausgeheizte und mit Stickstoff belüftete Schlenkfritte ausgetauscht und das violette Reaktionsgemisch durch die Glasfritte (G3) filtriert. Den Rückstand wusch man zweimal mit je 10 ml Hexan. Das klare Filtrat wurde in einem vorgewogenen Kolben im Vak. (0.1 Torr) eingedampft, der Kolben daraufhin zurückgewogen und die gewünschte Molarität mit Hexan eingestellt.

K.II. Messung der ^{13}C - ^6Li -Kopplungskonstanten

Wie im vorstehenden Kapitel beschrieben, stellte man Bu^6Li her und erzeugte damit die "Monoanionen" $2\text{H}, ^6\text{Li}$, $5\text{H}, ^6\text{Li}$, $8\text{H}, ^6\text{Li}$ sowie $11\text{H}, ^6\text{Li}$. Die hierzu angewendeten Verfahren sind in den Kapiteln H.I.1 und 4 ausführlich dargelegt. Die eingestellten THF-Lösungen (etwa 3 M) erhielt man gemäß der Vorgehensweise in Kap. H.III.1.

Die erhaltenen Aufspaltungsmuster, ^{13}C - ^6Li -Kopplungskonstanten sowie die erforderlichen Meßtemp. sind in Abb. 19 und in Tab. 14 zusammengestellt.

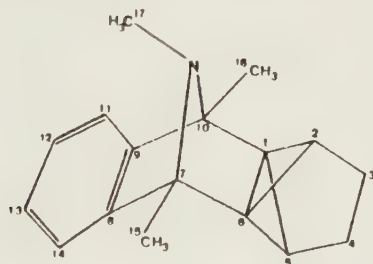
Bei der angegebenen Konzentration der Meßlösung reichte bereits die Akkumulation von etwa 500 Spektren aus, um ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Anhang

Röntgenstrukturanalyse des [3.1.1]Propellans 10¹³²⁾

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Prof. Dr. J. D. Dunitz, P. Chakrabarti und P. Seiler durchgeführt (Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zürich).

10: Triclinische Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.405 \text{ \AA}$, $b = 8.550 \text{ \AA}$, $c = 10.332 \text{ \AA}$, $\alpha = 80.19^\circ$, $\beta = 84.67^\circ$ und $\gamma = 62.87^\circ$ bei 95 K, $Z = 2$. Die Struktur wurde mit dem Programm MULTAN 80 gelöst und mit dem X-RAY-72-System verfeinert bis $R = 0.032$.



Atom		Kristall-Koordinaten			Kartesische Koordinaten		
		x	y	z			
C1	1	.1662	.5306	.7879	4.22108	5.41697	7.98687
C2	2	.0443	.5830	.6730	3.29131	5.61582	6.82214
C3	3	-.0519	.7854	.6454	3.24540	7.10757	6.54236
C4	4	.0916	.8354	.6839	4.68341	7.55551	6.93263
C5	5	.2451	.6330	.7254	5.30225	6.24032	7.35331
C6	6	.2408	.5251	.6424	4.68778	5.12161	6.51195
C7	7	.3772	.3289	.6453	5.07204	3.63375	6.54135
C8	8	.5313	.3017	.7283	6.34087	3.57226	7.38271
C9	9	.4652	.3070	.8580	5.93044	3.83993	8.69747
C10		.2724	.3366	.8521	4.41970	4.05482	8.63766
C11		.5684	.2936	.9596	6.84310	3.91604	9.72738
C12		.7435	.2710	.9300	8.19829	3.69219	9.42732
C13		.8094	.2658	.8013	8.60839	3.42704	8.12270

C14	.7024	.2827	.6979	7.67571	3.37440	7.07455
C15	.4269	.2646	.5129	5.11200	2.91241	5.19922
C16	.1927	.2821	.9784	3.65855	3.86149	9.91795
C17	.3754	.0496	.7652	4.08303	1.71864	7.75676
N18	.2816	.2432	.7384	4.02374	3.14482	7.48509
H21	-.0105	.5082	.6598	2.52641	5.02351	6.68833
H31	-.0877	.8273	.5492	3.01554	7.25778	5.56719
H41	.1270	.9060	.6086	5.18394	7.96074	6.16932
H42	.0480	.9105	.7574	4.68030	8.25580	7.67769
H51	.3585	.6406	.7537	6.23419	6.19557	7.64019
H111	.5186	.3018	1.0521	6.54528	4.14057	10.66504
H121	.8203	.2570	1.0007	8.85707	3.70958	10.14400
H131	.9326	.2478	.7821	9.55528	3.25642	7.92807
H141	.7518	.2799	.6064	7.99218	3.19272	6.14702
H151	.3217	.2784	.4687	4.23918	2.93995	4.75117
H152	.4807	.3340	.4586	5.78266	3.34532	4.64879
H153	.5206	.1380	.5198	5.41257	1.96117	5.26916
H161	.2632	.1558	1.0127	3.79159	2.96056	10.26565
H162	.0730	.3027	.9672	2.72204	3.99861	9.80442
H163	.1936	.3494	1.0464	3.99377	4.49278	10.60726
H171	.3813	.0020	.6837	3.86881	1.21359	6.93060
H172	.5031	-.0003	.7982	4.99347	1.39678	8.09128
H173	.3066	.0080	.8314	3.40611	1.51813	8.42782

ausgewählte Bindungslängen[A]:

C1-C2	1.5035	C3-C4	1.5559	C7-C8	1.5237
C1-C5	1.4994	C4-C5	1.5132	C7-C15	1.5242
C1-C6	1.5749	C5-C6	1.5287	C10-N18	1.5271
C1-C10	1.5226	C6-C7	1.5370	C10-C9	1.5271
C2-C3	1.5185	C7-N18	1.4929	C10-C1	1.5020
C2-C6	1.5135				

ausgewählte Bindungswinkel[°]:

C6-C2-C1	62.93	C5-C4-C3	101.39	C7-C6-C1	103.75
C2-C1-C5	92.63	C4-C5-C1	107.45	C6-C1-C10	101.18
C2-C1-C6	58.84	C6-C5-C1	62.67	C7-C6-C2	122.88
C2-C1-C10	122.01	C5-C1-C6	59.58	C2-C6-C5	91.10
C4-C3-C2	102.04	C5-C1-C10	125.29	C7-C6-C5	126.68
C3-C2-C1	106.94	C2-C6-C1	58.22	C6-C5-C4	108.58
C3-C2-C6	108.12	C5-C6-C1	57.75		

Interplanarwinkel δ :

C2-C1-C6-C5 114.26°

ZUSAMMENFASSUNG

1. Benzo[c]-1-halogentricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en reagiert mit Lithiumtetramethylpiperidid unter Halogenwasserstoff-Abspaltung aus den Brückenkopf-Positionen zum neuen Brückenkopf-Olefin 5e,e. Indirekt nachweisen läßt sich die Existenz dieser Zwischenstufe durch ihre Folgereaktionen mit reaktiven 1,3-Dienen. Erzeugt man nämlich 5e,e im Beisein von Diphenylisobenzofuran bzw. Trimethylisindol, bilden sich die Diels-Alder-Adduktpaare cis- und trans-14 bzw. cis- und trans-15. Beide Abfänger führen zu identischen cis : trans-Verhältnissen, unabhängig davon, welches Halogen im Edukt vorhanden war.

2. Auch am Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan-System gelingt der Nachweis eines Brückenkopf-Olefins - nämlich 7e,e. Setzt man die isomeren Verbindungen cis- und trans-3-Chlortetracyclo-[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan in verschiedenen cis : trans-Verhältnissen mit überschüssigem Phenyllithium um, vollzieht sich eine Substitutionsreaktion, die zu cis- und trans-3-Phenyltetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (7H,Ph) führt. Da das cis : trans-Verhältnis von 7H,Ph unabhängig vom eingesetzten Edukt-Verhältnis konstant bleibt, verläuft die Substitution gemäß einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus über die Zwischenstufe 7e,e.

3. Beim Umsatz von 1-Lithiobenzvalen mit 4-Tolylsulfonylchlorid bei tiefen Temperaturen gelingt die Synthese von 1-Chlorbenzvalen (8H,Cl), einer thermisch unerwartet labilen Verbindung. Setzt man 8H,Cl bei -115°C mit Butyllithium um, so isoliert man ausschließlich Butylbenzol. Durch Konkurrenzexperimente mit Furan und 2,5-Dimethylfuran als Abfänger kann sichergestellt werden, daß im Anschluß an die Chlorwasserstoff-Eliminierung aus 8H,Cl 1,2-Dehydrobenzol (40) als Zwischenstufe durchlaufen wird. Basierend auf diesen Experimenten wird vermutet, daß sich 8e,e zwar bildet, sich aber schneller in 40 umlagert als es abgefangen werden kann. Ein Nachweis von 8e,e

gelingt deshalb nicht.

4. Mit Hilfe der Röntgenspektroskopie wurde die Differenzelektronendichte-Verteilung im [3.1.1]Propellan 10 erhalten. Zwischen je zwei aneinander gebundenen Atomen im Molekül zeigt sich eine erhöhte Deformationsdichte. Nur auf oder in der Nähe der Kern-Kern-Verbindungsline der Brückenköpfe des Propellans findet man keine Deformationsdichte. Die ungewöhnliche Molekülgeometrie in 10 mit den jeweils in eine Raumhälfte weisenden vier Substituenten der Brückenkopf-Kohlenstoffatome, führt zu den in der organischen Chemie bisher nicht beobachteten Bindungsverhältnissen.

5. Alle untersuchten Bicyclobutan-Derivate lassen sich durch Umsatz mit zwei Äquiv. Butyllithium an beiden Brückenköpfen lithifizieren. Das Ausmaß dieser doppelten Metallierung wird durch Derivatisierung mit Deuteriumoxid bzw. Trimethylchlorsilan festgestellt. Eine vollständige Dilithiierung gelingt bei Naphthvalen. Man erhält 9Li, Li, das sich isolieren und ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisieren läßt. 9Li, Li ist der erste Vertreter der Klasse der gesättigten 1,2-Dilithioalkane.

6. Die kinetische Acidität verschiedener endo-, endo-überbrückter Bicyclobutane wird mit Butyllithium als Base ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. Die gemessenen Daten lassen eine qualitative Reihung der einzelnen Modelle bezüglich ihrer kinetischen Acidität zu. Aus dieser Abfolge werden zwei wesentliche strukturelle Einflüsse auf die kinetische Acidität von Bicyclobutan-Derivaten erkennbar: Interplanarwinkel sowie das Substitutionsmuster in der Brücke. Die kinetische Acidität erhöht sich zum einen durch die Verkleinerung des Interplanarwinkels und zum anderen durch Einbau von ungesättigten Zentren in die Brücke.

7. Monolithiobicyclobutane liegen in THF-Lösung wahrscheinlich als dimere Aggregate vor. Dies darf man aus dem Aufspaltungsmuster des lithiierten Brückenkopf-Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen sowie der ^{13}C - ^6Li -Kopplungskonstante schließen. Die Aufnahme der Spektren gelingt glatt auch ohne Markierung des Brückenkopfes mit dem ^{13}C -Isotop. Dilithiierte Bicyclobutane besitzen in THF-Lösung keine einheitliche Struktur. Sie existieren vielmehr in verschiedenen oligomeren Aggregaten, die sich nicht ohne weiteres aufbrechen lassen.

Literaturverzeichnis

1. W.Schlenk und J.Holtz, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 50, 262 (1917).
2. K.Ziegler und H.Colonius, Liebigs. Ann.Chem. 479, 135 (1930).
3. R.West und E.G.Rochow, J.Org.Chem. 18, 1739 (1953).
4. K.Ziegler, K.Nagel und M.Patheiger, Z.Anorg.Allg.Chem. 282, 345 (1955).
5. D.L.Skinnes, D.J.Peterson und T.J.Logan, J.Org.Chem. 32, 105 (1967).
6. V.Rautenstauch, Angew.Chem. 87, 254 (1975).
7. L.A.Shimp und R.J.Lagow, J.Org.Chem. 44, 2311 (1978).
8. J.Seetz, G.Schat, O.S.Akkerman und F.Bickelhaupt, J.Am.Chem.Soc. 104, 6848 (1982).
9. Übersichten: T.L.Brown, Advan.Organometal.Chem. 3, 365 (1965); Accounts Chem.Res. 1, 23 (1968); M.Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Springer Berlin, 1973.
10. J.Berkowitz, D.A.Bafus und T.L.Brown, J.Phys.Chem. 65, 1380 (1981) und dort zitierte Literatur.
11. H.Dietrich, Acta Cryst. 16, 681 (1963).
12. E.Weiss und E.A.Lucken, J.Organometal.Chem. 2, 197 (1964).
13. R.P.Zerger und G.D.Stucky, J.C.S.ChemCommun. 1973, 44.
14. D.Seebach, R.Hässig und J.Gabriel, Helv.Chim.Acta 66, 308 (1983).
15. G.L.Closs und L.E.Closs, J.Am.Chem.Soc. 85, 2022 (1963).
16. G.L.Closs und R.B.Larreebe, Tetrahedron Lett. 1965, 287.
17. siehe z.B.: H.M.Cohen, J.Organometal.Chem. 9, 375 (1967); L.A.Paquette und G.Zon, J.Am.Chem.Soc. 96, 203, 215 (1974).
18. G.Szeimies, F.Philipp, O.Baumgärtel und J.Harnisch, Tetrahedron Lett. 1975, 2135.
19. a) G.Szeimies, J.Harnisch und O.Baumgärtel, J.Am.Chem.Soc. 99, 5183 (1977); b) G.Szeimies, J.Harnisch und K.H.Stadler, Tetrahedron Lett. 1978, 243; c) J.Harnisch, H.Legner, U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies, ibid. 3683; d) H.G.Zoch, E.Kinzel und G.Szeimies, Chem.Ber. 114, 968 (1981).
20. a) U.Szeimies-Seebach, A.Schöffner, R.Römer und G.Szeimies,

- Chem.Ber. 114, 1767 (1981); b) U.Szeimies-Seebach, G.Szeimies, M.van Meerssche, G.Germain und J.P.Declercq, Nouv. J.Chim. 3, 357 (1979).
21. a) U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 100, 3966 (1978); b) U.Szeimies-Seebach, J.Harnisch, G.Szeimies, M.van Meerssche, G.Germain und J.P.Declercq, Angew.Chem. 90, 904 (1978).
 22. H.G.Zoch, G.Szeimies, R.Römer, G.Germain und J.P.Declercq, Chem.Ber. 116, 2283 (1983).
 23. a) K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier, K.W.Shen, S.J.La Placa, W.C.Hamilton und M.D.Newton, J.Am.Chem.Soc. 94, 7402 (1972); b) C.S.Gibbons und J.Trotter, Can.J.Chem. 51, 87 (1973).
 24. a) Übersicht: R.Coppens, Angew.Chem. 89, 33 (1977); b) J.D.Dunitz, X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1979.
 25. I.Murata, T.Nakazawa, M.Kato, T.Tatsuoka und Y.Sugihara, Tetrahedron Lett. 1975, 1647.
 26. siehe z.B. A.W.Jarvie, Organometal.Chem.Rev. A, 6, 153 (1970); T.H.Chan und D.Massuda, J.Am.Chem.Soc. 99, 935 (1977).
 27. L.Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie Weinheim 1968.
 28. M.Christl und G.Brüntrup, Chem.Ber. 107, 3908 (1974).
 29. M.Christl und G.Brüntrup, Angew.Chem. 86, 197 (1974).
 30. 6H,Cl ist Literaturbekannt^{21b)}; zu 5H,Cl existierten orientierende Vorversuche: D.Schmitt, Diplomarbeit München 1980.
 31. R.Huisgen, Angew.Chem. 82, 783 (1970).
 32. Das Symbol t (trans) soll andeuten, daß der Benzo-Ring entfernt, c (cis) nahe zur Sauerstoffbrücke steht.
 33. H.G.Zoch, A.D.Schlüter und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1981, 3835.
 34. R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
 35. Zu einer ausführlichen Diskussion siehe Lit.²²⁾.
 36. A.Schöffner und G.Szeimies, noch unveröffentlicht.
 37. H.Irngartinger und K.L.Lukas, Angew.Chem. 91, 750 (1979).
 38. R.Giese, ibid. 89 162 (1977).
 39. siehe z.B.: A.Krebs, Chemistry of Acetylenes, H.G.Viehe

Herausgeber Marcel Dekker, New York 1969.

40. E.D.Stevens und R.Coppens, Acta Cryst.Sect.B, 36 B, 1864 (1980).
41. siehe z.B.: a) M.Eisenstein und F.L.Hirshfeld, Acta Cryst. B 39, 61 (1983); b) D.A.Matthews und G.D.Stucky, J.Am. Chem.Soc. 93, 5954 (1971).
42. P.Chakrabarti, P.Seiler, J.D.Dunitz, A.D.Schlüter und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 103, 7378 (1981).
43. H.Irngartinger und A.Goldmann, Angew.Chem. 94, 786 (1982).
44. A.Hartmann und F.L.Hirshfeld, Acta Cryst. 20, 80 (1966).
45. K.W.Cox, M.D.Harmony, G.Nelson und K.B.Wiberg, J.Chem.Phys. 50, 1976 (1968).
46. R.D.Suenram und M.D.Harmony, J.Am.Chem.Soc. 95, 4506 (1973); R.R.Karl Jr. und S.H.Bauer, J.Mol.Struct. 25, 1 (1975).
47. C.Kabuto, T.Tatsuoka, I.Murata und Y.Kitahara, Angew.Chem. 86, 738 (1974).
48. J.Harnisch, O.Baumgärtel, G.Szeimies, M.van Meerssche, G.Germain und J.P.Declercq, J.Am.Chem.Soc. 101, 3370 (1979).
49. M.D.Newton und J.M.Schulman, ibid. 92, 773 (1972).
50. K.B.Wiberg, ibid. 105, 1227 (1983).
51. J.E.Jackson und L.C.Allen, ibid. 106, 591 (1984).
52. A.D.Walsh, Trans.Faraday Soc. 45, 179 (1949).
53. W.N.Lipscomb, Boron Hydride Chemistry, E.L.Mutterties Ed., Academic Press, N.Y. 1975:
54. J.D.Dunitz und P.Seiler, J.Am.Chem.Soc. 105, 7057 (1983); und dort zitierte Literatur.
55. J.T.Bunnnett und R.E.Zahler, Chem.Rev. 49, 382 (1951).
56. R.T.Taylor und L.A.Paquette, Angew.Chem. 87, 488 (1975); L.A.Paquette, Synthesis 1975, 348.
57. O.Baumgärtel und G.Szeimies, Chem.Ber. 116, 2180 (1983).
58. R.Römer, Dissertation München 1983.
59. K.Takeuchi, T.Maeda und K.Okamoto, Bull.Chem.Soc.Jpn. 50, 2817 (1977).
60. E.Doering und L.H.Knox, J.Am.Chem.Soc. 75, 297 (1951).
61. K.E.Wilzbach, J.S.Ritscher und L.Kaplan, ibid. 89, 1031 (1967).
62. T.J.Katz, E.J.Wang und N.Acton, ibid. 93, 3782 (1971).

63. M.Christl, Angew.Chem. 93, 515 (1981).
64. a) J.J.Mulder, J.Am.Chem.Soc. 99, 5177 (1977); b) N.J.Turro, C.A.Renner, T.J.Katz, K.B.Wiberg und H.A.Connon, Tetrahedron Lett. 1976, 4133.
65. R.J.Roth und T.J.Katz, J.Am.Chem.Soc. 94, 4770 (1972).
66. U.Burger und G.Gandillon, Tetrahedron Lett. 1979, 4281.
67. Zu den Ausbeuteangaben bei Benzvalen-Derivaten siehe Kommentar im Exp. Teil.
68. H.G.Zoch und G.Szeimies, unveröffentlichte Ergebnisse.
69. A.D.Schlüter, J.Belzner, U.Heywang und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1983, 891.
70. M.W.Johnson und M.J.Goldstein, unveröffentlichte Ergebnisse.
71. siehe z.B.: R.W.Hoffmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, Verlag Chemie, Weinheim 1967, S.99; und dort zitierte Lit.
72. H.Gilman und R.Gorsich, J.Am.Chem.Soc. 79, 2625 (1957).
73. E.Wolthuis, J.Org.Chem. 26, 2215 (1961).
74. R.W.Rees und R.C.Storr, J.Chem.Soc.(C), 1969, 756.
75. M.J.S.Dewar, J.Am.Chem.Soc. 106, 669 (1984).
76. M.Christl, U.Heinemann und W.Kristof, J.Am.Chem.Soc. 97, 2300 (1975).
77. J.Belzner und G.Szeimies, unveröffentlichte Ergebnisse.
78. H.Gilman, A.H.Haubein und H.Hartzfeld, J.Org.Chem. 19, 1034 (1954).
79. siehe z.B.: M.Schlosser, J.Organometal.Chem. 8, 9 (1967).
80. Erreichbarer Dianionisierungsgrad von 2H,H ca. 50%, T.L. Butkowkyj-Walkiw und G.Szeimies, unveröffentlichte Ergebnisse.
81. A.J.Kos, E.D.Jemmis, P.v.R.Schleyer, R.Gleiter, U.Fischbach und J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc. 103, 4996 (1981).
82. P.v.R.Schleyer, A.J.Kos und E.Kaufmann, ibid. 105, 7617 (1983).
83. G.Wittig und F.Bickelhaupt, Chem.Ber. 91, 883 (1953).
84. M.Walczek und G.D.Stucky, J.Am.Chem.Soc. 98, 5531 (1976).
85. Privatmitteilung D.Seebach; siehe auch Lit.¹⁴.
86. C.Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 142.

87. G.Malli und C.Froese, Int.J.Quant.Chem. 1S, 95 (1967).
88. R.K.Harris, NMR-Spectroscopy, Pitman Books Ltd., London 1983, S. 183.
89. H.Spiesecke und W.G.Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.
90. R.Waack, M.A.Doran, E.B.Baker und G.A.Olah, J.Am.Chem.Soc. 88, 1272 (1966).
91. R.Waack, L.D.Mc Keever und M.A.Doran, Chem.Comm. 1969, 117.
92. D.H.O'Brien, C.R.Russell und A.J.Hart, J.Am.Chem.Soc. 101, 633 (1979).
93. B.V.Cheney und D.M.Grant, ibid. 89, 5319 (1967); 88, 5397 (1966); W.J.Horsley und H.Sterlicht ibid. 90, 3738 (1968).
94. H.J.Jones, D.M.Grant, J.G.Russell und G.Fraenkel, J.Chem. Phys. 79, 2148 (1975).
95. S.Bywater, P.Lachance und D.J.Worsfold, ibid. 79, 2148 (1975).
96. G.Fraenkel, A.M.Fraenkel, M.J.Geckle und F.Schloss, J.Am. Chem.Soc. 101, 4745 (1979).
97. H.Schmidbauer, A.Schier und U.Schubert, Chem.Ber. 116, 1938 (1983).
98. M.D.Newton und J.Schulman, J.Am.Chem.Soc. 94, 767 (1972).
99. A.Kos und P.v.R.Schleyer, Zitat aus einer Privatmitteilung:
" Eine Wechselwirkung der Lithium-p-Orbitale mit der zentralen CC-Bindung im Bicyclobutan ist vorhanden. Sie bewirkt eine Absenkung des vormaligen HOMO des Bicyclobutans zum HOMO - 1 im Dilithiobicyclobutan. Die CC-Zentralbindungs-längen verändern sich dementsprechend: 1.576 Å im Dilithiobicyclobutan und 1.536 Å im unsubstituierten Bicyclobutan."
100. H.U.Wagner, A.D.Schlüter und G.Szeimies, unveröffentlichte Ergebnisse.
101. Zur Definition siehe: H.F.Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969.
102. siehe z.B. T.H.Lowry und K.S.Richardson, Mechanismen und Theorie in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 104.
103. R.E.Dessy, Y.Okuzumi und A.Chen, J.Am.Chem.Soc. 84, 2899 (1962).

104. A.I.Shatenstein, Advances in Physical Organic Chemistry, Bd. 1, S. 155, Academic Press, New York 1963.
105. N.Muller und D.E.Pritchard, J.Chem.Phys. 31, 768 (1959).
106. P.C.Lauterbur, *ibid.* 26, 217 (1957).
107. P.West und R.Waack, J.Am.Chem.Soc. 89, 4395 (1967); T.L.Brown, R.L. Gerteis, D.A.Bafus und J.A.Ladd, *ibid.* 86, 2135 (1964).
108. A.G.Abatjoglou, E.L.Eliel und L.F.Kuyper, *ibid.* 99, 8262 (1977).
109. G.Fraenkel und H.P.Hallden-Abberton, *ibid.* 103, 5657 (1981).
110. R.H.Cox und H.W.Terry Jr., J.Magn.Res. 14, 317 (1974).
111. siehe z.B.: M.Witanowski, J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 88, 737 (1966); G.Köbrich, D.Merkel und K.Imkampe, Chem. Ber. 106, 2017 (1973); R.L.Kieft, T.L.Brown und D.P.Novak, J.Organometal.Chem. 77, 299 (1974); R.L.Kieft und T.L.Brown, *ibid.* 289; D.P.Novak und T.L.Brown, J.Am.Chem. Soc. 94, 3793 (1972).
112. L.M.Seitz und T.L.Brown *ibid.* 88, 2174 (1966).
113. G.E.Hartwell und T.L.Brown, *ibid.* 4625.
114. G.Fraenkel, M.Henrichs, M.Hewitt, B.M.Su und M.J.Geckle, *ibid.* 102, 3345 (1980).
115. L.M.Jackman und N.M.Szeverenyi, *ibid.* 99, 4955 (1977).
116. G.E.Hartwell und A.Allerhand, *ibid.* 93, 4415 (1971).
117. L.D.Mc Keever, R.Waack, M.A.Doran und E.B.Baker, *ibid.* 90, 3244 (1968); 91, 1057.
118. L.D.Mc Keever und R.Waack, Chem.Comm. 1969, 750.
119. F.W.Wehrli, J.Magn.Res. 30, 193 (1978).
120. G.Fraenkel und P.Pramanik, J.C.S., Chem.Comm. 1983, 1527.
121. D.Seebach, H.Siegel, J.Gabriel und R.Hässig, Helv.Chim. Acta 63, 2046 (1980); R.Hässig und D.Seebach, *ibid.* 66, 2269 (1983).
122. siehe z.B.: B.Schubert und E.Weiss, Angew.Chem. 95, 499 (1983).
123. C.Eaborn, P.B.Hitchcock, J.D.Smith und A.C.Sullivan, J.C.S., Chem.Comm. 1983, 1390.

124. T.L.Butkowskyj-Walkiw und G.Szeimies, unveröffentlichte Ergebnisse.
125. W.Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, G.Thieme, Stuttgart 1959; A.Weissberger und E.S.Proskauer in "Techniques of Chemistry", Bd. 7, Intersciences, New York 1955.
126. M.Christl, G.Freitag und G.Brüntrup, Chem.Ber. 111, 2307 (1978).
127. Für eine Probe von 2H,H danke ich Frau T.L.Butkowskyj
128. P.S.Anderson, M.E.Christy, C.D.Colton, W.Halczenko, G.S. Ponticello und K.L.Shepard, J.Org.Chem. 44, 1519 (1979).
129. M.S.Newman, ibid. 26, 2630 (1961).
130. siehe z.B.: L.P.Hammett, Physical Organic Chemistry, Reaction Rates, Equilibria, and Mechanisms, Second Edition S. 91, Mc Graw-Hill Book Company, N.Y. 1970.
131. A.Cornu und R.Massot, Compilation of Mass Spectral Data, Vol. 1, S. 120, Heyden London, New York 1975.
132. H.G.Zoch, Dissertation München 1982.
133. Für die Berechnung der kartesischen Koordinaten, der Bindungslängen und der Bindungswinkel danke ich herzlich Herrn Dr.H.-U. Wagner (Universität München).

Lebenslauf

Arnulf-Dieter Schlüter

geboren am 19.10.52 in Göttingen

Eltern	Prof.Dr.A.Schlüter und S.Schlüter (geb. Müntner)
Schule	bis Schuljahr 69/70 Luitpold-Oberreal- schule München; ab da Privatgymnasium Dr.Merz und Lehrunternehmen Bauer, bei- de München
Reifeprüfung	Juni 73 am Gisela-Gymnasium München
Studium	der Geophysik von WS 73/74 bis SS 75, der Chemie von WS 75/76 bis SS 81
Vordiplom-Prüfung	Oktober 77
Hauptdiplom-Prüfung	Juli 80
Diplomarbeit	September 80 bis Mai 81 unter Anleitung von Prof.Dr.G.Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität Mün- chen
Promotion	seit Juni 81 unter gleicher Anleitung
Beruf	seit Juni 81 vollbeschäftigte wissen- schaftliche Hilfskraft, in allen Prak- tika am Institut für Organische Chemie der Universität München

